Beitrag zur Kenntnis durch Sonnenlicht bewirkter chemischer Synthesen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Albertus-Universität

zu Königsberg i. Pr.

vorgelegt und nebst den beigefügten Thesen

am Sonnabend den 22. Juni 1901, mittags 12 Uhr,

öffentlich verteidigt

von

Walter Roerdansz.

Opponenten:

Herr Assistent Dr. phil. **A. Lemke.**

Herr cand. med. **W. Kratzer.**

Königsberg i. Pr.

Buchdruckerei von Karg & Manneck.

1901.

Seiner lieben Mutter

und dem

Andenken seines ihm unvergesslichen Vaters

gewidmet

vom

Verfasser.

Beitrag zur Kenntnis durch Sonnenlicht bewirkter chemischer Synthesen.

Allgemeines über Photochemie.

Als erste, welche uns mit dem vollen Umfang der einflussreichen Bedeutung des Sonnenlichtes auf die Entwicklung der gesammten Lebewesen vertraut machen, begegnen uns in der Litteratur Link und Heinrich[1]), von denen letzterer in der Einleitung seiner preisgekrönten Abhandlung „über die Natur des Lichtes" sagt: „Es giebt keine Substanz im ganzen Universum, welche so weit verbreitet, so notwendig zur Erhaltung des Ganzen, von so grossem Einfluss auf alle Körper, so mannigfaltig in ihren Wirkungen, mithin für die Naturkunde von so grosser Wichtigkeit ist, als das Licht etc."

In der That sind es nur wenige Organismen, die das Licht vollkommen während ihrer Vegetationsperiode entbehren können. Es sind dieses den niedrigsten Formen angehörende Lebewesen, die schon durch ihre Farblosigkeit oder Transparenz verraten, dass sie ihren Energievorrat andern Quellen als der des Sonnenlichtes entnehmen.

---

[1]) H. F. Link und P. Heinrich, über die Natur des Lichtes, Petersburg 1808.

Die vorherrschend weisse Farbe [1]) der Lebewesen in den Polarländern weist auf die verzögerte Energie an den Polen hin.

Wie anders gestaltet sich die Tropenwelt in ihrer leuchtenden Farbenpracht, die von den rastlosen Vorgängen spricht, welche dort „die Mutter unserer Energie" wie Grebe [2]) in bezeichnender Weise die Sonne nennt, in allen Körpern hervorruft! So sehen wir die Tropenfauna ausgezeichnet durch farbenprächtiges Aeussere, die Menschenrassen von dunkler Hautfarbe etc. [3])

Alle diese Erscheinungen sind photophysiologischer Natur, d. h. auf physiologische Vorgänge — erzeugt durch die vermittels der Energie des Sonnenlichtes hervorgerufenen chemischen Prozesse — innerhalb des Körpers der einzelnen Lebewesen zurückzuführen.

Wir müssen demnach annehmen, dass beispielsweise bei den höher organisirten Ordnungen der Wirbeltiere, so bei den Ordnungen Mammalia und Aves das Haemoglobin der Blutkörperchen im arteriellen Blut [4]) nur dadurch befähigt wird, den von den Lungen eingeatmeten Sauerstoff der Atmosphäre chemisch zu binden und daraus

---

[1]) Link und Heinrich, über die Natur des Lichtes pag. 7.

[2]) C. Grebe, Allgemeine Photochemie. Mailand [1898] 44.

[3]) Baco de Verulam, Historia naturalis IV. 399. Mitchel, Philos. Transact. XLIII. 102 u. ff.

[4]) Hermann's Handbuch der Physiologie. [1880.] Band IV.

einen unbedingten Factor des Stoffwechsels zu machen, wenn die Energie der in das betreffende Individuum eindringenden Sonnenstrahlen chemische Veränderungen im Haemoglobin hervorzurufen vermag resp. wenn das Haemoglobin als solches erst durch die Arbeitsleistung der das betreffende Objekt beleuchtenden Sonnenstrahlen geschaffen wird.

Was das Haemoglobin für das Tierreich ist, bedeutet im Pflanzenreiche das Chlorophyll, der Vermittler des Stoffwechsels, der Träger der charakteristischen grünen Farbe des Laubes etc.

Die Thatsache, dass das Sonnenlicht „zum Grünen der Gewächse" durchaus nothwendig sei, war bereits den alten Griechen bekannt. So erzählt Aristoteles im 5. Kapitel seines Buches „über die Farben": „Diejenigen Teile der Pflanzen aber, in denen die Feuchtigkeit nicht mit den Sonnenstrahlen gemischt wird, bleiben weiss . . . daher auch an den Pflanzen alles, was über der Erde steht, zuerst grün ist, unter der Erde aber, Stengel, Wurzel und Keime, die weisse Farbe haben."

Später schreibt der englische Naturforscher Ray[1]) von der grünen Farbe der Blätter: „Nobis tamen non am aër quam lumen luminisve actio coloris in plantarum foliis viridis causa erse videtur.

1) Ray, Historia plantar. Londoni [1686] T. I. 15.

Bonnet[1]) war der erste, welcher über den Ursprung der grünen Farbe der Blätter etc. Versuche anstellte. Erwähnt seien noch an dieser Stelle die klassischen Arbeiten von Hales[2]), du Hamel du Monceau[3]) und von Senebier[4]).

Zur Zeit wissen wir Dank der scharfsinnigen mikrospektroskopischen Untersuchungen Engelmann's, dass die Assimilationsenergie ihren Höhepunkt bei $B^1/_2C$ im Sonnenspektrum, also im Rot, erreicht.

Mithin sind die rothen Strahlen des Sonnenlichtes für die Pflanzenvegetation von grösster chemisch-physiologischer Bedeutung.[5]) Das Absorptionsspektrum des Chlorophylls zeigt daher wesentlich rote Absorptionsstreifen[6]); es muss also die in die Zelle eintretende Kohlensäure grün färben und dieselbe analog einer Chlorophyllbromsilberplatte rotempfindlich machen. Eine ähnliche grössere Licht-

---

1) Bonnet, sur l'usage des fouilles des plants. Luzac 1754.

2) Hales, Stephan, Statistik der Gewächse. Halle 1748.

3) Du Hamel du Monceau, Naturgeschichte der Bäume. Nürnberg [1765] 1. Bd. II. Teil.

4) Senebier, Einfluss des Sonnenlichtes. Leipzig 1785

5) Boehm, Berliner Berichte C. 6. 551 a; ebend. Timirasew 6. 1212; ebend. Déherain et Moissan C. 7. 656a; ebend. Macagno C. 7. 359a.

6) C. Grebe, Allgemeine Photochemie, pag. 44.
Pringsheim, Lichtwirkung und Chlorophyllfunktion. 1881.
Tschirch. Unters. über das Chlorophyll. 1884.
Hansen, Farbstoffe des Chlorophylls. 1889.
E. Schenk, Annalen der Chemie. [1894], 278. 329.

empfindlichkeit wird dem bei der Assimilation beteiligten Wasser verliehen.

Da die Pflanze ihren Organismus im Wesentlichen aus Kohlensäure und Wasser aufbaut, liegt es auf der Hand, dass hierbei nicht die grüne Farbe des Clorophylls allein beteiligt sei, vielmehr ist es dem Pflanzenphysiologen vorbehalten, die geheimnisvolle Rolle der zahlreichen übrigen Farben im Leben der Pflanze zu enthüllen, zumal die leuchtenden Farben in der Pflanzenwelt auf eine grosse Lichtempfindlichkeit [1]) jener Gebilde hindeuten.

Transpiration, Assimilation und das gesamte Wachstum sind stets ausser andern Faktoren von der Belichtung resp. Intensität derselben abhängig [2]).

Aus oben Erwähntem erschen wir, dass infolge Bestrahlung durch die Sonne sowohl in den Pflanzen wie im Tierkörper chemische Veränderungen hervorgerufen werden, welche wir als den Stoffwechsel regulirende Faktoren ansprechen können. Nach welchen Gesetzen und in welcher Weise sich die photochemischen Vorgänge im Tier- und Pflanzenreich abspielen, ist bis jetzt noch nicht zu ermitteln gelungen. Höchstwahrscheinlich ist der

---

[1]) Zeitschrift für physikal. Chemie. Strassburg [1879] II, 425.

[2]) Ch. Luerssen, Grundzüge der Botanik. Leipzig [1893]. V. Aufl. pag. 118, 127 und 151.

Hauptschlüssel zu diesem interessanten Rätsel in der Chemie zu suchen.

Wir wissen, dass das Sonnenlicht im Stande ist, die mannigfachsten Veränderungen in den chemischen Körpern hervorzurufen und wir wissen auch, basirend auf die ausführlichen Versuche von Bunsen und Roscoe[1]), nach welchen physikalischen Gesetzen und in welcher Weise die photochemischen Prozesse in resp. an den chemischen Körpern verlaufen.

Es sei gestattet, vorzugsweise anlehnend an die Werke von Becquerel, la lumière, ses causes et ses effets, Eder, Geschichte der Chemie und Grebe, allgemeine Photochemie, an dieser Stelle etwas näher darauf einzugehen.

Wenn die Sonnenstrahlen irgend ein beliebiges materielles System passiren, so sind sie befähigt, zwei wesentlich verschiedene Wirkungen hervorzurufen. Einerseits erhöhen sie die Temperatur des Systems, indem ihre Energie sich teilweise in Wärme umsetzt, andererseits erzeugen sie auch Veränderungen chemischer Natur, was natürlich gleichfalls auf Kosten

---

[1]) Poggendorff, Annalen der Physik und Chemie.
Neue Folge Bd. 100, 43
„ „ „ 101, 235
„ „ „ 108, 193
„ „ „ 119, 497 und ffg.

eines gewissen Betrages ihrer Energie vor sich geht. Beide Wirkungen gehen Hand in Hand. Die erstere Wirkung nennen wir Lichtabsorption, die letztere photochemische Absorption. Sie ist es, welche die chemischen Veränderungen in den Körpern bei der Belichtung durch die Sonne bedingt. Das Studium der Gesetze, nach welchem sich die photochemische Absorption vollzieht, verdanken wir in erster Linie Bunsen und Roscoe [1]), wenn auch Draper [2]) im Jahre 1843 der erste war, welcher die chemische Lichtwirkung auf ein vergleichendes Maass zurückführte. So machte er Versuche mit Chlorknallgas an einem eigens dazu konstruierten Apparat, dem Thithonometer. 1851 und 1853 veröffentlichten dann Bunsen und Roscoe ihre klassischen sehr eingehenden Versuche über die Lichtwirkung an einem Gasgemisch von reinem Wasserstoff und Chlor. Näher auf die Resultate ihrer Untersuchungen, die noch heute als Maassstab zur Beurteilung photochemischer Reaktionen dienen, einzugehen, würde zu weit führen, nur sei erwähnt, dass Bunsen und Roscoe bei diesen Versuchen den Extinktionskoiffizienten des Chlors bestimmten, welch ersterer proportional der Dichtigkeit des Gases ist, dass sie ferner die allmähliche Verringerung des ursprünglichen Widerstandes der beiden Gase — Chlor und Wasserstoff — gegen ihre

[1]) Poggendorff's Annalen. N. Flg. Bd. 100, 43; Bd. 101, 235; Bd. 108, 193.

[2]) Philos. Magazine T. XXIII. 401.
Liebig's Annalen 180, 154.

Vereinigung mit photochemischer Induktion bezeichneten und für letztere die noch heute geltenden Gesetze aufstellten. Endlich entwarfen sie durch ein System von Linsen und Quarzprismen ein Sonnenspektrum und fanden dabei, dass der rote Teil des Spektrums bis zur Fraunhofer'schen Linie D überhaupt keine sichtbare chemische Wirkung auf das Insolationsgemisch von Chlor und Wasserstoff ausübte. Erst bei D tritt eine schwache Wirkung ein, welche im Bereich des Spektrums von E bis G sehr schnell wächst, zwischen G und H ihr erstes und bei I ein zweites Maximum erreicht, um dann allmählich abzunehmen. Da nun durch Versuche von Pfeffer[1]) und Engelmann (s. Seite 4 der Abhandl.) bewiesen wurde, dass die Assimilationsthätigkeit der Pflanzen namentlich im gelben und rothen Lichte vor sich geht und im Jahre 1801 von Ritter [2]) die Empfindlichkeit des Chlorsilbers ultravioletten Strahlen gegenüber entdeckt wurde, so kommen wir zum Schluss, dass alle Strahlen vom Infrarot bis zum Untraviolett von chemischer Wirksamkeit sind.

Roscoe und Thorpe[3]) fanden, dass die chemische Intensität des Sonnenlichtes im proportionalen Verhältnis zum Stande der Sonne stände.

---

[1]) Pfeffer. Pflanzenphysiologie. Leipzig 1881.

[2]) Ritter. Versuche über das Sonnenlicht. Gilberts Annalen [1801] VII, 527; id. [1802] XII, 409.
Landgrebe, über das Licht pag. 28.
Hyde Wollaston, Journ. d. Physik. Dez. 1803.

[3]) Roscoe und Thorpe, Ber. C. III, 328.
G. Lemoine, Compt. rend. 121, 817—819.

Bunsen[1]) stellte je nach der Tages- und Jahreszeit bestimmte Wirkungswerte der Sonne auf. Der Wirkungswert steigt von einem Minimum an den Polen der Erde zu einem Maximum im Aequator, zumal der Reflex des blauen Himmels, der in den Aequatorialgegenden am intensivsten ist, die Wirkung des Lichtes beträchtlich erhöht.

Zur genaueren Messung der Lichtwirkung auf Flüssigkeiten konstruierte Edmund Becquerel[2]) sein Actinomètre électro-chimique, mit Hilfe dessen er die geringste photochemische Induktion vermittels eines eingeschalteten Galvanometers nachweisen konnte.

Zu gleicher Zeit gelangte Draper[3]) zur Ueberzeugung, dass die chemische Lichtwirkung unzertrennlich sei von der Absorption der Lichtstrahlen durch den belichteten Körper und sich proportional der Absorption verhält. So zeigte er, dass ein Lichtstrahl, der durch Chlorwasser gegangen, in einer zweiten nämlichen Substanz nicht mehr befähigt ist, eine Zersetzung hervorzurufen.

In neuerer Zeit haben sich Forscher wie

---

[1]) Vogel, chemische Wirkung des Lichtes. Leipzig [1874], 72.

[2]) Edmund Becquerel, La lumière Paris [1868]. T. II, 131. Poggend. Ann. N. Flg. [1841], LIV, 18.

[3]) Draper, Phot. Magaz. [4] 1, 368. Liebigs Ann. 180, 154.

Askenasy und Meyer, Ann. 269, 72.

Hunt[1]), Herrmann Vogel[2]), Pinner und Grebe[3]) eingehend mit den Gesetzen der Photochemie beschäftigt.

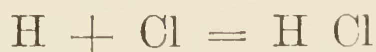
Nachdem wir in Kürze die Gesetze streiften, nach welchen sich die chemischen Prozesse in den Körpern bei der Belichtung durch die Sonne vollziehen, wollen wir die Veränderungen, welche in der chemischen Zusammensetzung der Körper durch das Licht hervorgerufen werden, betrachten.

Die photochemischen Reaktionen theilt Grebe[4]) ein in statische und dynamische, ja nachdem man über das statische oder dynamische Bild des Vorgangs orientirt wird.

Zu den statischen Reaktionen zählt er

1) die Reaktionen, welche eine sichere Kontrolle des Vorganges erlauben. Dazu gehören:

a: Die Condensation (photopositive Reaktion)



$$H + Cl = H\,Cl$$

b: Die Dissoziation (photonegative Reaktion)



$$CO_2 = C + O_2$$

2) die speziellen photochemischen Reaktionen, welche vorläufig keine sichere Kontrolle des Vorganges erlauben, wie Farbenwechsel, Volumvergrösserung etc.

Unter die dynamischen Reaktionen reiht er ein:

---

1) Hunt, Researches on light. London 1854.

2) H. Vogel, Die chemischen Wirkungen des Lichts. Leipzig 1884.

3) Dr. C. Grebe, Allgemeine Photochemie: I. Theil. Mailand 1898.

4) idem pag. 29.

1) die photophotischen Reaktionen
(Fluorescenz)
2) photothermischen „
3) photoelektrischen „
(Becquerels Ströme)
4) photoakustischen „
(Radiophonie)

Es ist hier unsere Aufgabe, uns nur die wichtigsten statischen Reaktionen vor Augen zu führen, und wollen wir dieselben als am übersichtlichsten erscheinend [1]) einteilen in:

1) „Reaktionen, welche uns eine Veränderung des Molekularzustandes der Körper zeigen

2) in solche, welche auf eine analytische Wirkung und

3) in Reaktionen, welche auf eine synthetische Wirkung des Sonnenlichtes zurückzuführen sind.

I.

Die Molekularzustandsveränderungen einiger Körper durch die Sonne sind schon im Alterthum bekannt gewesen. So schildert uns Plinius [2]) in seiner historia naturalis, dass das Minium nicht Sonne noch Mond vertrüge. Vitruvius erzählt vom Zinnober in seinem Werk de architectura [3]): „Apertis vero id est, peristylis aut exhedris aut ceteris eiusdem

[1]) Fehlings Handwörterbuch der Chemie, Braunschweig [1886] IV, 113.

Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie, Heidelberg [1877] I, 1, 823.

[2]) C. Plinius Sec., historia naturalis lib. XXXIII, § 4.

[3]) Vitruvius Pollio, de architectura lib. VII, 9, 2.

modi locis, quo sol et luna splendores et radios inmittere, cum ab his locus tangitur, vitiatur et amisa virtute coloris denigratur."

Die Wahrnehmung, dass Zinnober bei starker Belichtung seine glänzend rote Farbe verliere und in eine schwärzliche Modifikation übergehe, hat Heumann [1]) näher untersucht.

Dieselbe Lichtwirkung ist noch bei einigen andern Schwefelverbindungen bekannt.

So verliert das Arsendisulfid, welches in der Natur in schönen rubinroten Krystallen als Realgar [2]) vorkommt, die Dursichtigkeit und bedeckt sich mit einem gelben Beschlag.

Sb_2S_2O, das in der Natur als Rotspiessglanzerz bekannte Mineral, wird ebenfalls undurchsichtig [3]), ebenso wie die orangerote Farbe des Antimonpentasulfids durch längere Belichtung in eine braunrote übergeführt wird.

Das rein weiss aussehende aus Kupfersulfatlösung, Chlornatrium und Schwefeldioxyd gewonnene Kupferchlorür $Cu_2 Cl_2$ [4]) wird im Sonnenlichte schwarz.

Das Zirkoniumsilikat [5]), in der Natur als Hyacinth vorkommend, verliert dem Sonnenlicht ausgesetzt Glanz und Farbe.

---

1) Heumann, Ber. VII, 751.
2) Sage, Scherer's Journal 10, pag. 115.
3) Photographische Correspond. [1881], pag. 9 und flg.
4) Richter, Anorg. Chem. X. Aufl. Bonn [1899] 397.
5) Poggend. Ann. 24, 386.

Boeckmann [1]) machte im Jahre 1800 die Beobachtung, dass sich gelber in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre befindlicher Phosphor an der dem Licht zugekehrten Seite mit einer rötlichen Schicht bedeckte. Diese Versuche wurden etwa zehn Jahre später von A. Vogel [2]) in Paris ergänzt. Draper [3]) zeigte, dass die Veränderung des Phosphor durch die stärker brechbaren Strahlen des Spektrums beschleunigt würde. Wir wissen jetzt, dass reiner Phosphor fast farblos ist und durch das Licht zunächst eine wachsgelbe Farbe annimmt; bei längerer Belichtung aber unter Erhöhung seines specifischen Gewichtes in eine rotbraune nach Retgers [4]) hexagonalkrystallinische Modifikation übergeht.

Nach Bertholet [5]) wird Schwefel, welcher bei 130° geschmolzen war, durch das Sonnenlicht derart verändert, dass er in Schwefelkohlenstoff nicht mehr löslich ist.

Ferner spielt bei verschiedenen Polymerisationserscheinungen sowie bei der Ortsstellung einiger Benzolderivate das Sonnenlicht eine bedeutende Rolle.

---

1) Boeckmann, Versuche über das Verhalten des Phosphors in verschiedenen Gasarten. Erlangen 1800.
Scherer's Journ. V, 243.
Annales de chemie t. 85, 225.

2) Schweigger's Journ. [1813] VII, 21.
Buchner, Repertorium für die Pharmazie [1835] Bd. 54, 371.

3) Draper, Bullet de la Sec. photogr. t. 8, 17.
E. Becquerel, la lumière t. 8, 17, t. 2, 81

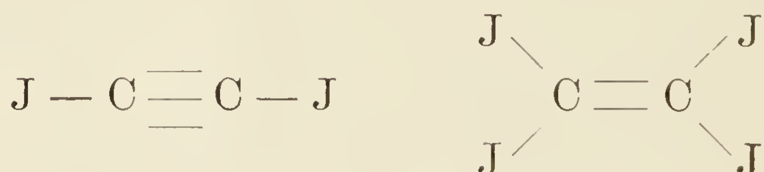
4) Zeitschrift für anorg. Chemie [1894] V, 211.

5) Compt. rend. 70, 941.

Es ist allgemein bekannt, dass Chloral, Akroleïn, Cyansäure und mehrere andere Körper durch Belichtung in eine andere der ursprünglichen Form polymere Modifikation übergeführt werden. Ganz besonders zeigen dieses Bestreben die unsymmetrischen Verbindungen der Halogenolefine wie [1])



So geht Dijodacetylen [2]) durch Belichtung in Tetrajodaethylen über.



Liebermann erhielt, wenn er Thymochinon in ätherischer Lösung in einem Rundkolben dem Sonnenlichte aussetzte, in kurzer Zeit eine polymere Modifikation des ersteren, ein Polythymochinon [3]), weissgelbe bei 200 ⁰ schmelzende Krystalle (s. 69).

Setzt man eine gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol oder Xylol dem Sonnenlichte aus, so scheidet sich eine dimoleculare Modifi-

---

1) Chem. Zentralblatt [1880] 565.

2) Victor Meyer und W. Pemsel, Ber. [1896] 29, 1411.

3) C. Liebermann, Ber. [1877] 10, 2177.
C. Liebermann und M. Jlinski, Ber. [1885] 18, 3193.

kation, das sogenannte Paranthracen $(C_{14} H_{10})_2$ [1]) mit physikalisch wie chemisch veränderten Eigenschaften aus.

Styrol geht, im geschlossenen Rohr dem Sonnenlicht ausgesetzt, in zwanzig bis dreissig Tagen in Metastyrol über.

II.

Bei weitem zahlreicher als die Fälle, in denen durch Insolation eine Molekularzustandsveränderung hervorgerufen wird, sind die durch das Sonnenlicht bewirkten Vorgänge analytischer Natur, welche uns lehren, dass die Energie der strahlenden Sonne im Stande ist, an den verschiedenen Körpern Reduktionen, ja selbst Dissoziationen zu ermöglichen, Vorgänge, von denen einige bereits in der Technik eine bedeutende Rolle spielen.

Am ausgesprochensten begegnen uns Reduktionserscheinungen bei den Halogenen und deren Verbindungen.

Die Eigenschaft des Chlorsilbers, sich am Sonnenlicht zu schwärzen, soll nach Herapath [2]) bereits den alten Aegyptern bekannt gewesen sein. Der eigentliche Entdecker der Lichtempfindlichkeit der Halogensilbersalze ist der deutsche Arzt Schulze [3]). Er machte im Jahre 1727 die Beobachtung, dass sich ein Gemenge von Kreidepulver und Silbernitratlösung

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 14, 597.
C. E. Linebarger. Ber. [1896] 29, 1411.
Richter, 8. Aufl. org. Chem. II, 457.

[2]) Musspratt's Theor. Chem. V, 1077.

[3]) Acta physico-medica Acad. Caesar Leopoldino Carolinae [1727] I, 528.
Eder, Geschichte der Photochemie, Halle [1891] I, 16.

an der dem Sonnenlicht zugekehrten Seite schwärze; und da er diese Entdeckung benutzte, um mit Hilfe des Sonnenlichtes Schriftzüge zu kopieren, so kann Schulze wohl auch als der Erfinder der Photographie bezeichnet werden. Scheele war der erste, welcher erkannte, dass die Schwärzung des Silbersalzes auf eine Reduktionserscheinung zurückzuführen sei. [1])

Sowohl Chlorsilber wie Jod- und Bromsilber nehmen im Sonnenlicht eine violette, später schwarze Farbe an, indem sie wahrscheinlich in Verbindungen der Form Ag_2X übergehen, welche die Eigenschaften haben, fein verteiltes metallisches Silber zu fixiren. Diese Eigenschaft der Silberhalogene bildet noch heute die Basis in dem Prinzip der Photographie.

Herm. Vogel [2]) fand, dass hauptsächlich die violetten Strahlen des Sonnenspektrums diese Reduktion bewirken, ferner, dass Chlorsilber für Blau unempfindlich, Bromsilber dagegen auch für Grün und Jodsilber für Indigo und Violett empfindlich sei.

Dem Chlorsilber analog verhalten sich auch $PtCl_4$, $AuCl_3$, $HgCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$ und andere Metallchloride, welche mehr oder weniger durch direktes Sonnenlicht zu Chlorüren reduzirt werden. So zeigte Boullay [3]) die Zersetzung des Queck-

---

[1]) Scheele, chemische Werke, Berlin, [1793] I 136.

[2]) Vogel, die chem. Wirkung des Lichtes. Leipzig [1874] 62.

[3]) Wiener Acad. Ber. 80 (2), 636.

silberchlorids in wässeriger Lösung Rumford[1]) die des Goldchlorids in wässeriger Lösung auf Zeugen am Lichte. Wesentlich energischer ist hierbei die Reduktion bei Anwesenheit organischer Substanzen sowie z. B. von Alkohol oder Aether, welch' letztere Substanzen sich bei diesem Prozess oxydieren. So geht nach Neumann[2]) Kupferchlorid in alkoholischer Lösung leicht in Kupferchlorür über.

Franz Jahm[3]) stellte im Jahre 1836 zu Heidelberg Versuche mit sublimiertem Eisenchlorid an. Hierzu that er „einen Teil der letzteren Substanz mit drei Theilen Aether in längliche Glasröhren und gewahrte, dass sich an den Wänden luftbläschenähnliche Körper absetzten, welche sich bald vermehrten und schliesslich sich unter dem Aether zu einer schweren Flüssigkeit absetzten. Beim Umschütteln des Glases zeigte es sich, dass Eisenchlorür der Hauptbestandtheil sey, der darüberstehende Aether verhielt sich aber frei davon und zeigte blos Gehalt an Chlorid“.

In neuster Zeit sind eingehende Versuche darüber von H. Klinger-Königsberg angestellt worden, welcher durch Insolation von Eisenchlorid in alkoholischer Lösung besonders schöne Krystalle von Eisenchlorür erhielt.[4]) Der Alkohol wird hierbei zu Aldehyd oxydiert nach der Gleichung:

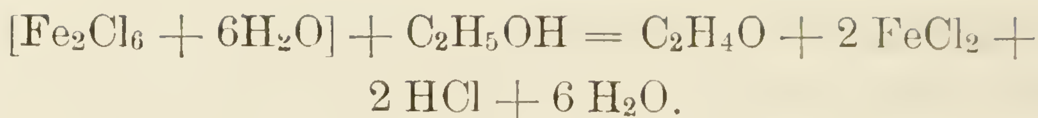
---

[1]) Rumford, Philos. Transact, [1798] pag. 1. Gilbert's Ann. II, 271 und ffg.

[2]) Schweigger's Journal 13, 358.

[3]) Poggendorff's Anm. 19, 322.

[4]) Richter, anorg. Chem., 10. Aufl. 478.



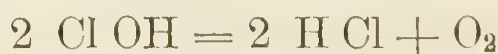
$$[Fe_2Cl_6 + 6H_2O] + C_2H_5OH = C_2H_4O + 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + 6\,H_2O.$$

Eine Auflösung von Eisenchlorid in zwei Teilen Aether und sieben Teilen Alkohol war früher bekannt als „Bestuschew'sche Eisentinktur". Dieselbe ist noch heute als „Tinct. ferr. chlor. aeth." offizinell; ihre Darstellung beruht auch auf oben angeführter Reduktion des Chlorids in Chlorür und ihre Wirkung nach Klinger auf Gehalt an Aldehyd.

Anolog den Chloriden verhalten sich die Jodide und Bromide, namentlich gilt dieses für erstere. So geht Quecksilberjodid in -jodür über, in den wässrigen Lösungen von Jodkalium, Jodkadmium und Jodlithium wird durch Säuren namentlich durch Salz- oder Schwefelsäure jedoch auch ohne Anwesenheit derselben durch Belichtung Jod frei gemacht [1]).

Scheele erkannte bereits 1777 die Zersetzung der Salpetersäure im Sonnenlicht in Sauerstoff und Untersalpetersäure. Schon bei mittlerer Temperatur findet eine Zersetzung statt; das gebildete NO_2 färbt die Salpetersäure braun.

Ebenso zersetzt sich die unterchlorige Säure in Salzsäure und Sauerstoff,



$$2\;Cl\,OH = 2\;H\,Cl + O_2$$

ein Vorgang, der bereits von Berthollet [2]) richtig erkannt wurde. Link [3]) schreibt darüber:

---

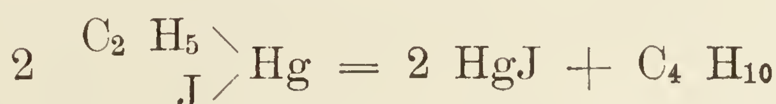
[1]) Vidan, Pharm. Journ. Transact. (3) 5. 383 und 393. Battandier, Journ. Pharm. Chim. (4) 24. 214.

[2]) Berthollet, Journ. de Physique Tome 29. 82.

[3]) Link und Heinrich, über die Natur des Lichtes. [1808] 35.

„Unstreitig ist unter diesen Desoxydationen die merkwürdigste, welche die oxydierte Salzsäure in den Sonnenstrahlen erleidet.“

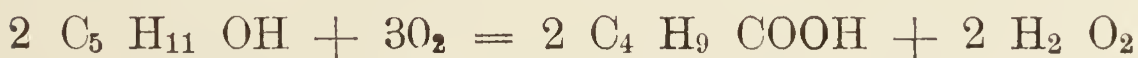
Wie im Lichte die Halogenverbindungen des Silbers zerfallen, so werden auch die Halogene aus organischen Verbindungen durch die Einwirkung des Sonnenlichtes frei gemacht. So wird z. B. Jod aus Jodalkylen frei gemacht unter Braunfärbung der Flüssigkeit, Aethylquecksilberjodid zerfällt in Quecksilberjodür und Butan: [1])



$$2 \; {}^{C_2 H_5}_{J} \!> Hg = 2 \, HgJ + C_4 H_{10}$$

Eine eigenartige Zersetzung durch das Licht beobachteten A. Richardson und E. Fortey [2]).

Sie fanden, dass Amylalkohol in Gegenwart von Sauerstoff dem Lichte ausgesetzt, sich in Valeriansäure und Wasserstoffsuperoxyd spaltet:



$$2 \, C_5 H_{11} OH + 3 O_2 = 2 \, C_4 H_9 COOH + 2 \, H_2 O_2$$

Andererseits konnten sie, selbst nach neuntägigem Erhitzen auf 100^0, eine Bildung von $H_2 O_2$ nicht nachweisen, es war demnach die Bildung des letzteren lediglich auf Einwirkung des Lichtes zurückzuführen.

Analoge Spaltungsprodukte erhielten sie noch bei der Untersuchung des Octylalkohols, des Aethers, einer in Wasser suspendierten Palmitin- oder Stearinsäure, sowie endlich aus einigen Alkaloïdsalzlösungen.

---

[1]) Richter, org. Chem., 8. Aufl. I, 72.

[2]) A. Richardson und E. Fortey, Journ. Chim. Soc. 69, 1349—55; Ber. R. 27, 740.

Einer weitgehenden Dissoziation begegnen wir in der Oxalsäure[1]), welche in wässriger Lösung durch Belichtung in Kohlensäure und Wasser und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff in Kohlensäure und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt.

Die Oxalsäure wirkt auch auf Metalloxyde in Gegenwart von Licht reduzierend ein.

„Die Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd erleidet“ nach Doebereiner „an einem dunklen Ort bis zu 100 °C erhitzt keine merkliche Veränderung; wird sie aber der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so ensteht in der belichteten Flüssigkeit ein lebhafter Gasstrom und lässt sie dabei oxalsaures Eisenoxydul in kleinen glänzenden Krystallen von schön zitronengelber Farbe fallen. Diese interessante Erscheinung dauert so lange, bis alles Oxyd in Oxydul verwandelt ist. Das Gas, welches sich dabei entwickelt, ist Kohlensäure. Das dabei gebildete Oxydulsalz stellt den sogenannten neutralen Licht-Humboldtit dar[2]).“

Ebenso werden einige Chloride wie Platin- oder Goldchlorid durch Oxalsäure im Lichte zu Chlorüren reduziert.

Kolbe war der erste, welcher zeigte, dass die Zersetzung der Oxalsäure und vieler anderen namentlich zweibasischen organischen Säuren der aliphatischen

---

[1]) A. Richardson, Journ. chem. Soc. [1894] 1. 450–470. Richter, organ. Chem., 8. Aufl. I. 459.

[2]) Schweigger-Seydel. Jahrb. der Chemie und Physik 62, 90.

Reihe bei Gegenwart von Uransalzen wesentlich erleichtert wird, und da die Säuren hierbei unter Kohlensäureabspaltung in eine um ein Kohlenstoffsatom ärmere Säure übergehen, so spielt das Licht auch bei der organischen Analyse, beim Abbau der Verbindungen eine wesentliche Rolle. Ebenso wie Kolbe z. B. von der Cyanessigsäure [1]) durch Behandeln mit Kalilauge zu einer nur ein Kohlenstoffatom reicheren Säure, zur Malonsäure, gelangte, so tritt bei Belichtung von Oxalsäure [2]) in Gegenwart von Urannitrat die umgekehrte Reaktion ein; die Oxalsäure zerfällt in CO, CO_2 und in HCOOH.

Ferner machte Kolbe Versuche mit Bernsteinsäure. 5 %ige Säurelösungen, den 1 % ihres Uranoxydsalzes beigemengt war, wurden dem Sonnenlichte ausgesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich bald grün und schied nach und nach bernsteinsaures Uranoxyd als grünes Pulver ab. Nachdem die Flüssigkeit farblos geworden war, wurde filtriert und zur Trennung von der unzersetzten Säure dieselbe der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Natriumkarbonat neutralisirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt. Auf diese Weise erhielt Kolbe eine Säure, welche alle Eigenschaften der Propionsäure besass: [3])
$COOH-CH_2-CH_2-COOH = CH_3-CH_2-COOH + CO_2$

---

[1]) Ann. 131, 348.

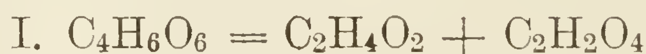
[2]) Ann. 122, 133 und 133, 253.

[3]) Richter, org. Chem. 8. Aufl. I, 73.

Ebenfalls wurde die nach Kekule's Angaben aus Citrakonsäure und Natriumamalgam gewonnene Brenzweinsäure durch Belichtung in Kohlensäure und Buttersäure zerlegt [1]).

Analoge Zersetzungsvorgänge von Weinsäure und Citronensäure erläutert Seekamp [2]), nach welchem die Zersetzung der Flüssigkeit durch das Licht etwas komplizierterer Art zu sein scheint.

Weinsäure wird nach seinen Angaben zunächst zerlegt in Oxalsäure und eine Substanz, welche Kupferlösung reduziert.



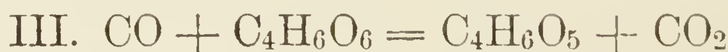
$$\text{I. } C_4H_6O_6 = C_2H_4O_2 + C_2H_2O_4$$

Die Oxalsäure zersetzt sich in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser,

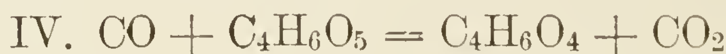


$$\text{II. } C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$$

Das frei werdende CO reduziert nun die Weinsäure zunächst in Aepfelsäure, dann diese zu Bernsteinsäure.

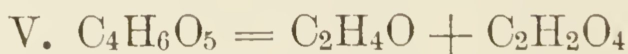


$$\text{III. } CO + C_4H_6O_6 = C_4H_6O_5 + CO_2$$



$$\text{IV. } CO + C_4H_6O_5 = C_4H_6O_4 + CO_2$$

Die Aepfelsäure zerfällt schliesslich in Aldehyd und Oxalsäure,



$$\text{V. } C_4H_6O_5 = C_2H_4O + C_2H_2O_4$$

während die zuletzt gebildete Bernsteinsäure Propionsäure und Kohlensäure liefert.



$$\text{VI. } C_4H_6O_4 = CH_3CH_2COOH + CO_2.$$

Eine mit Uranoxyd versetzte Citronensäurelösung zeigt dieselben Eigenschaften. Es

---

1) G. Wisbar, Ber. R. 24, 310.
Richter, org. Chem. 8. Aufl. I, 73.

2) W. Seekamp, Conception del Uruguay, Juni 1893.
Ann. 278, 373.

tritt unter Kohlensäureabspaltung Grünfärbung der Flüssigkeit ein und ist im Destillat Aceton als Spaltungsprodukt nachzuweisen.



$$C_6H_8O_7 = CH_3 - CO - CH_3 + CO_2 + C_2H_2O_4.$$

Die einbasischen Säuren[1]) der Fettreihe liefern bei Gegenwart von Uransalzen unter Kohlensäureabspaltung im Sonnenlicht Körper der Zusammensetzung C_nH_{2n+2}. So erhält man durch Insolation von

Isobuttersäure mit Urannitrat =
Kohlensäure und Propan
Propionsäure mit Urannitrat =
Kohlensäure und Aethan und
Essigsäure mit Urannitrat =
Kohlensäure und Methan.

III.

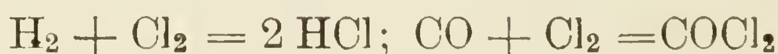
In demselben Maasse, mit welchem das Sonnenlicht befähigt ist, an verschiedenen Körpern Dissoziationen und Reduktionen hervorzurufen, kann es auch Oxydationen einleiten und synthetische Wirkungen erzielen. Wir werden im weitern Gelegenheit haben, darauf hinzuweisen, dass das Licht in verschiedenen Fällen synthetisch wirkend wie Klinger[2]) sagt „spielend Verbindungen erzeugt, die wir auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinirte Methoden darzustellen vermögen“.

---

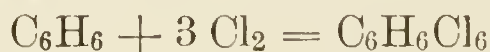
[1]) Richardson und Fortey. Jour. Chem. Soc. 69, 1355—1362.
[2]) Klinger, Ber. 24, 1340.
Richter, organ. Chem. 8. Aufl. I, 73.

Gay-Lussac[1]) und Thenard verdanken wir die diesbezüglichen ersten Versuche, welche bewiesen, dass sich Chlorgas und Wasserstoffgas im direkten Sonnenlichte unter Verpuffung zu Salzsäure vereinigen, eine Reaktion, deren Verlauf Hand in Hand mit der Intensität des Sonnenlichtes geht und welche zum Ausgangspunkt des Bunsenschen Chlorknallgas-Photometers[2]) wurde (s. Seite 6 u. 7). Zwei Jahre später zeigte Davy[3]), dass Chlorgas sich auch unter dem Einfluss des Sonnenlichtes mit Kohlenoxyd zu Kohlenoxychlorid verbindet.

Es giebt noch mehrere andere Körper namentlich Kohlenwasserstoffe, an welche das Chlor, Brom resp. Jod sich bei Einwirkung des Sonnenlichtes **anlagert** oder gleichzeitig dabei ein Wasserstoffatom verdrängt, letzteres ersetzend. So vereinigt sich Chlor resp. Brom mit Benzol zu Benzolhexachlorid resp. bromid.



$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl;\ CO + Cl_2 = COCl_2$$



$$C_6H_6 + 3\,Cl_2 = C_6H_6Cl_6$$

Serullas[4]) fand, dass sich Chlor mit Cyanwasserstoff im Lichte vereinigt. Desgleichen

---

1) Mém. de phys. et de chem. de la Société d'Arceul 27. Februar 1809.
Gilbert's Ann. [1810] 35, 8.
Eder, Geschichte der Photochemie I. 72.

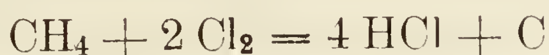
2) Philos. Magaz. [4] 11. 482.
Pogg. Annalen 100, 43.

3) Schweigger's Journ. f. Chem. und Phys. [1813] 9. 199.
Richter org. Chem. 8. Aufl. I. 73.

4) Ann. [1827] 35, 291. Ann. [1827] 38, 371.

sehen wir Chlor, Brom und Jod mit Aethylen additionelle Verbindungen im Sonnenlichte eingehen, worüber wir ausführliche Angaben in der Dissertation von Joh. Fiedler[1]) finden.

Wenn Chlor auf Methan[2]) einwirkt, so verdrängt es das Kohlenstoffatom, letzteres durch vier Atome Chlor substituierend.



$$CH_4 + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + C$$

Das Licht wirkt hierbei sowohl synthetisch wie analytisch. Eine ähnliche umsetzende Wirkung finden wir auch bei einigen aromatischen Verbindungen bei Einwirkung von Halogenen auf erstere. So entstehen bei Einwirkung von einem Molekül Chlor auf ein Molekül o-Xylol[3]) zwei flüssige Produkte, aus welchen durch Fraktion o-Xylylchlorid C_8H_9Cl und o-Xylylenchlorid $C_8H_8Cl_2$ isoliert werden können. Desgleichen erhält man aus der Para-Verbindung die entsprechenden p-Chlorsubstitutionsprodukte. Dagegen verläuft die Reaktion bei den Meta-Verbindungen nicht glatt; es bildet sich z. B. bei m- Xylol ein Gemenge von m-Xylylchlorid und Chlor-m-Xylol neben m-Xylylen. Bei Mesitylen wirkt bei Belichtung das Chlor noch weniger ein als bei m-Xylol, so dass man annehmen kann, dass die Licht-

---

[1]) Johannes Fiedler, de lucis effectibus chemicis in corpora anorganica Vratislaviae 1835.

[2]) Richter, organ. Chem. I, 81.

[3]) K. Radcziewanowski und J. Schramm Akad. d. Wissenschaft in Krakau [1898] Februarheft 61—68.

empfindlichkeit eines Kohlenwasserstoffes mit der Anzahl der Seitenketten in der m-Stellung abnimmt, welche Annahme auch für die Einwirkung des Broms auf die Kohlenwasserstoffe geltend gemacht werden kann.

Aethylbenzol $C_6H_5C_2H_5$ und p-Bromtoluol $C_6H_4—Br—CH_3$ werden im Dunkeln von Brom nicht angegriffen. Im Licht erfahren sie aber eine Verdrängung des Wasserstoffs in der Seitenkette durch Brom. Es entstehen so die Verbindungen [1]) $C_6H_5\ C_2H_4Br$ und $C_6H_4Br\ CH_2Br$.

Bei Einwirkung von einem Molekül Brom auf p-Aethyltoluol [2]) wird ein Wasserstoffatom in der längeren Seitenkette des Kohlenwasserstoffs im Aethyl substituiert.

Die Trichloressigsäure [3]) wurde zuerst von Dumas 1839 durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure im Sonnenlicht erhalten.

Das Licht vermag in Gegenwart atmosphärischen Sauerstoffs Oxydationen hervorzurufen. Die ersten eingehenden Studien verdanken wir Schoenbein, später beschäftigten sich namentlich Becquerel und Chastaing damit.

Schoenbein fand, dass Schwefelblei [4]) in dünnen Schichten ausgebreitet bald in schwefel-

---

[1]) Vries, Recueil des trav. chem. des Pay Bas 3. 367
Beilstein, I, 63.

[2]) Sitzungsber. der Kaiserl. Akad. der Wissensch. zu Wien 95, 388; id. 96, 9 und 97, 723.

[3]) Richter, org. Chem. 8. Aufl. I, 292.
Ann. 32, 101.
Becquerel, la lumière II, 53.

[4]) Fortschritte der Physik [1850] 522.

saures Blei übergehe und dass auf nassem Wege erzeugtes Quecksilberoxyd bei Zutritt von Sauerstoft bald in Mennige verwandelt werde [1]).

Quecksilberoxydul geht durch Einwirkung des Sonnenlichtes in seine höhere Oxydationsstufe über [2]). Es wirken hier wie bei den meisten durch das Licht erzeugten Oxydationsprozessen vornehmlich die roten Strahlen [3]) des Sonnenlichtes.

Die wässerige Lösung der schwefligen Säure wird bei Luftzutritt zu Schwefelsäure [4]) oxydirt, wobei sich Schwefel abscheidet.



$$3\ SO_2 + 2\ H_2O = 2\ SO_4H_2 + S.$$

Das Licht bindet auch den atmosphärischen Sauerstoff mit den Kohlenwasserstoffen; so bildet sich nach Leeds Phenol [5]) aus Benzol im direkten Sonnenlicht.

Das Zähflüssigwerden der fetten Oele [6]), die Farbenveränderung verschiedener Harze, die Entfärbung von Chlorophyllösungen [7]) und die Lichtempfindlichkeit vieler Teerfarbstoffe sind Erscheinungen, welche alle auf eine Oxydation

---

[1]) Fortschr. der Physik [1850] 522.
Becquerel, la lumière II, 55.

[2]) Suckow, über die chem. Wirkungen des Lichtes [1832], 40.
Pogg. Ann. 32, 387.

[3]) Chastaing, Ann. chim. phys. [1877] 145. Auszug d. Beibl. d. Ann. d. Phys. u. Chem. [1877] 517.

[4]) Richter, anorg. Chem. 10. Aufl. 212.

[5]) Chem. Zentralblatt [1881], 401.

[6]) Cloêz, Compt. rend. [1865] 321 und 981.

[7]) Gerland. Fortschr. d. Phys. [1871], 468, [1874] 609.
Cossa, D. chem. Gesellsch. [1874], 358.

jener Körper bei Belichtung durch die Sonne zurückzuführen sind.

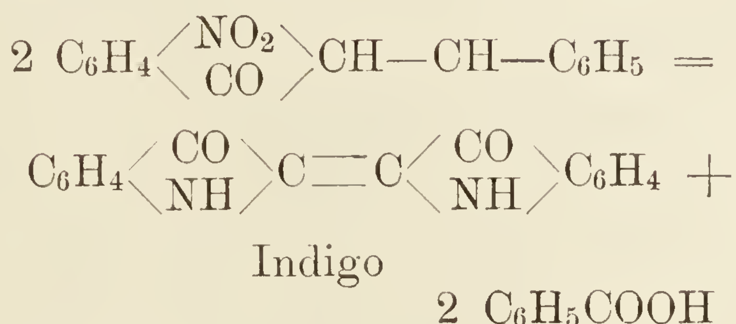
Bei vielen dieser letztgenannten chemischen Lichtwirkungen sind es die violetten, bei andern wieder wie beim Xanthophyll die blauen oder beim Curcuma die grünen und violetten Strahlen des Sonnenspektrums, welche die grösste Lichtwirkung erzielen, und da die roten Lichtstrahlen wie oben gesagt (s. S. 27) bei vielen Oxydationsvorgängen die wirksamsten sind, so finden wir, dass bei den durch das Licht bewirkten organischen wie anorganischen Synthesen sämtliche Farben des Spektrums beteiligt sind.

C. Engler und Dorant[1]) liessen eine ätherische Lösung von Benzyliden-o-nitroacetophenon, welches sie durch Condensation von o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mittels wässeriger verdünnter Natronlauge erhalten hatten, am Sonnenlicht stehen. In einer Stunde wurde die Lösung grünlich, dann grünblau, zuletzt schwarzblau mit charakterischem Kupferschimmer. Auf Alkoholzusatz entstand eine missfarbige Tönung und es fielen blaue, krümlige Massen, welche durch ihre Löslichkeit in Chloroform und durch ihr Absorptionsspektrum als Indigo erkannt wurden. Parallelversuche durch Erhitzen der Lösung im Dunkeln führten zu keinem Resultat, ebenso war die Anwesenheit von atmosphärischem Sauerstoff zur Reaktion nicht erforderlich.

---

[1]) Ber. 28, III. 2497.
Richter, org. Chem. 8. Aufl. I, 73.

Wir begegnen hier vielmehr einer durch das Sonnenlicht glatt bewirkten Synthese infolge eines innermolekularen Oxydationsprozesses nach folgender Gleichung:



2 C_6H_5COOH

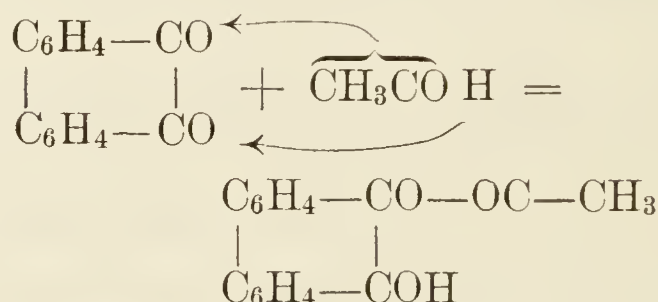
Durch die Wahrnehmung, dass Benzil[1]) und Phenanthrenchinon in ätherischer Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt von letzterem reduzirt werden, wurde Klinger veranlasst, ein Gemenge von Phenanthrenchinon und Acetaldehyd[2]), welches in ein Glasrohr eingeschmolzen wurde, der Insolation zu unterwerfen. Hierbei ging das Chinon bald in überraschender Weise in Lösung und als Belichtungsprodukt erschienen weisse verwachsene Krystallnadeln. Die Analyse derselben ergab, dass die Wirkung des Lichtes in diesem Falle eine rein synthetische war, wie sie bis dahin nur bei der lebenden Pflanze beobachtet war. Die Wirkung war auch eine ausgleichende insofern, als die beiden Substanzen sich zu einer Verbindung vereinigten, in welcher das Chinon als reduziert, der Aldehyd dagegen als oxydiert erschien. Das auf diese Weise erhaltene Insolationsprodukt stellte das Monacetylphenanthrenhydro-

---

[1]) H. Klinger, Ber. [1886] 19, 1862.
Ciamician und Silber, Ber. 19, 2899.

[2]) Ann. 249, 138 und ff.

chinon dar und zwar in der Weise, dass das Wasserstoffatom des Aldehydrestes abgespalten wird und an eine CO-Gruppe des Chinons tritt, während der CH_3CO-Rest sich an die zweite CO-Gruppe des Chinons gruppiert.



$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO-OC-CH_3 \\ \;| \qquad\quad | \\ C_6H_4-COH \end{array}$$

Für diese Konstitution der erhaltenen Verbindung spricht auch ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, mit welchem sie das von Graebe[1]) näher untersuchte Phenanthrenhydrochinondiacetat liefert.

Analoge Insolationsprodukte erzielte Klinger durch Insolation von Phenanthrenchinon mit Isovaleraldehyd resp. mit Benzaldehyd. Er gelangte im ersten Fall zu der Verbindung: $[C_{14}H_8O_2 + C_5H_{10}O]$, dem Monoisovalerylphenanthrenhydrochinon, im zweiten Fall zu einem bei 178 °C schmelzenden Körper, dem Monobenzoylphenanthrenhydrochinon $[C_{14}H_8O_2 + C_6H_5COH]$.

Zum Schluss seiner Mittheilungen „über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf organische Verbindungen“[2]) bemerkt noch Klinger, „dass die Aldehyde gegen Anthrachinon, Naphtochinon, Benzil und Benzochinon sich in

---

[1]) Ber. [1886] 19, 1870.

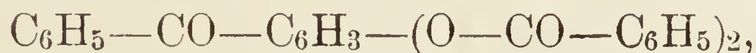
[2]) Ann. [1888] 249, 146.

anderer Weise verhalten. Aus letzterem entständen wahrscheinlich Ester des Chinhydrons.“ Bald darauf überzeugte er sich jedoch, dass bei der Insolation von Benzochinon[1]) mit Benzaldehyd auch eine direkte Vereinigung der Komponenten durch das Sonnenlicht bewirkt wird, jedoch in einem andern Sinne, als bei Insolation von Phenanthrenchinon mit Benzaldehyd. Es entsteht nicht, wie zu vermuten war, ein Ester des Chinhydrons oder das dem Insolationsprodukt von Phenanthrenchinon mit Benzaldehyd analoge Hydrochinonmonobenzoat,



$$C_6H_4(OH)(O—OC—C_6H_5),$$

sondern ein dem letzteren isomeres Produkt: Benzohydrochinon, $C_6H_5CO—C_6H_3(OH)_2$, also ein Dioxybenzophenon, was sich aus dem Verhalten gegen Alkalien und Benzoylchlorid ergab, mit welchem letzteren man zu dem Benzohydrochinondibenzoat,



$$C_6H_5—CO—C_6H_3—(O—CO—C_6H_5)_2,$$

gelangt.

Bei der Insolation von Benzochinon mit mit Isovaleraldehyd[2]) bekam Klinger das dem Benzohydrochinon analoge Isovalerohydrochinon, $C_4H_9—CO—C_6H_3(OH)_2$, gelbe Krystallnadeln, die bei 115° schmelzen, sich in Alkalien mit gelbroter Farbe lösen, sich mit Chinon zu dem charakterischen Valerochinhydron vereinigen und mit Benzoylchlorid das

[1]) H. Klinger und O. Standke, Ber. [1891] 24, 1341. Richter, org. Chem. 8. Aufl. I, 73.

[2]) Ber. [1891] 24, 1, 1344.

Valerohydrochinondibenzoat, $C_4H_9—CO—C_6H_3(O—CO—C_6H_5)_2$. liefern.

Später erhielten in gleicher Weise Klinger und Kolvenbach durch drei Monate hindurch währender Insolation von Benzochinon mit frisch destilliertem Acetaldehyd das Acetohydrochinon[1]), schöne gelbgrüne bei 202° C schmelzende Nadeln, welche aus den durch vorherige Behandlung mit Aether und schwefliger Säure erhaltenen Rückstand des Insolationsproduktes durch Sublimation gewonnen wurden. Die Nadeln sind sehr leicht in Alkohol, schwer in Aether und Benzol löslich. Zu ihrer Identifizierung wurde ihr Dibenzoat, das Monacetat, das letzterem entsprechende Phenylhydrazon und schliesslich das Diacetat dargestellt.

Wir begegnen demnach bei der Insolation des Benzochinons mit Aldehyden dem interessanten bis jetzt in der Chemie einzig dastehenden Fall einer durch das Sonnenlicht bewirkten Kernsynthese und verdient diese Beobachtung ein ganz besonderes Interesse; eröffnet sie doch dem Pflanzenphysiologen einen neuen Gesichtspunkt zur Beurteilung der chemischen Vorgänge in der Pflanzenwelt.

Da die Vermutung nahe lag, dass das Phenanthrenchinon und andere Chinone sich mit verschiedenen Aldehyden zu esterifizierten Hydrochinonen verbinden, so dass die synthetische Wirkung des Sonnen-

---

[1]) Ber. [1898] 31, 1214.

lichtes auf ein Gemisch eines Chinons mit einem Aldehyd als eine allgemeine Reaktion aufgefasst werden kann, so wurden diesbezügliche Versuche angestellt und soll das Resultat derselben im Folgenden näher erläutert werden.

A.

Darstellung von Valerohydrochinon und Benzohydrochinon durch Condensation entsprechenden Phenols mit der betreffenden Säure durch Chlorzink.

Nencki und Schmid[1]) teilen im Journal für praktische Chemie eine Methode mit, nach welcher sie Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen erhalten.

Um zu dem Chinacetophenon, $(OH)_2$ [2.5] C_6H_3 [1] OC — CH_3, zu gelangen, erhitzten sie analog der Darstellung von Resacetophenon, $(OH)_2$ [2,4] C_6H_3 [1] OC — CH_3, einen Gewichtsteil Hydrochinon mit je 1,5 Gewichtsteilen Eisessig und Chlorzink einige Zeit auf 140°—145° C und gewannen aus der rotgefärbten Schmelze nach Wasserzusatz das Chinacetophenon krystallienisch, eine Verbindung, welche mit dem von Klinger und Kolvenbach durch Insolation (s. S. 32) von Benzochinon und Acetaldehyd erhaltenen Acetohydrochinon identisch ist.

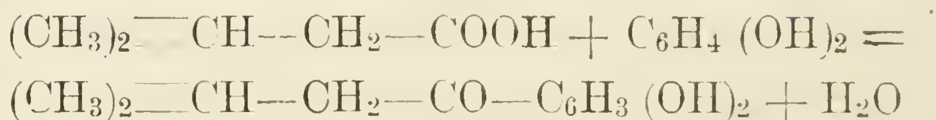
Basierend auf die Mitteilung von Nencki und Schmid, nach welcher sie Acetohydrochinon durch Kondensation vermittels Chlorzink gewannen, wurden analoge Condensationsversuche zur Gewinnung des von Klinger ebenfalls durch Insolation dargestellten Valerohydrochinons und Benzohydrochinons angestellt.

[1]) Nencki und Schmid. Journ. für prakt. Chem. 2 23. 547

I

Zur Darstellung des Valerohydrochinons wurden in einem Kolben die berechneten Mengen von Hydrochinon und einer bei 175° destillierten Isovaleriansäure mit einem Ueberschuss frisch geschmolzenen Chlorzinks auf einem Sandbade auf ca. 180° C erhitzt. Die anfänglich schwachhellbraun gefärbte Flüssigkeit wurde bei 80° dunkler und hatte bei 100° eine tiefrotbraune Farbe angenommen. Das Reaktionsgemisch war nach dem Erkalten von syrupartiger Consistenz. Um das Chlorzink und nicht gebundenes Hydrochinon zu trennen, wurde das Reaktionsgemisch auf ein Filter gebracht und anhaltend mit warmem Wasser gewaschen. Da sich im Filtrat noch viel Isovaleriansäure befand, wurde bei weiteren Versuchen Chlorzink im grossen Ueberschuss verwendet und zwar in dem Verhältnis, dass zwanzig gr Hydrochinon mit 60 gr Chlorzink und 52 gr Isovaleriansäure zusammen erhitzt wurden. Der Filterrückstand, eine zähe braunschwarze Masse, wurde zunächst auf einem Thonteller getrocknet und dann im Soxlethschen Apparat zwei Stunden mit Ligroïn extrahiert. Der rotgelb aussehende Ligroïnauszug wurde filtrirt. Aus demselben krystallisierten dunkelbraungelbe Krystallmassen. Aus der dovon dekantierten Mutterlauge krystallisierten nach Zugabe von etwas Alkohol flache Nadeln von gelbgrüner Farbe. Dieselben schmolzen bei 113° — 114° C. Mit Natronlauge erwärmt, lösten sie sich darin mit gelbroter Farbe. Mit Chinon in Aether gelöst, hinterblieb, wenn die ätherische Lö-

sung auf Fliesspapier gegossen wurde, ein intensiv roter Fleck, herrührend von dem dabei intermediär auftretenden Valerochinhydron. Die gewonnenen Krystalle stellten demnach das von Klinger durch Insolation gewonnene Valerohydrochinon dar.



$$(CH_3)_2 = CH - CH_2 - COOH + C_6H_4(OH)_2 =$$
$$(CH_3)_2 = CH - CH_2 - CO - C_6H_3(OH)_2 + H_2O$$

Die Ausbeute war gering und betrug annähernd 20 %. Die Krystalle waren völlig luftbeständig und lösten sich spielend leicht in Aether und Alkohol.

Aus einem zweiten hellgelb aussehenden Ligroïnauszuge des schwarzbraunen Filterrückstandes krystallisierten grosse, sehr flache, rhombische, farblose Tafeln aus. Leider konnten dieselben nicht näher untersucht werden, da das Gefäss verunglückte.

II.

Darstellung von Benzohydrochinon durch Condensation.

Beim Erhitzen von 30 Gramm Hydrochinon mit 33 Gramm Benzoësäure und 120 Gramm Chlorzink in einem mit einem Chlorkalciumrohr abgeschlossenen Rundkolben auf eine Temperatur von 180° auf einem Oelbade schmolz die Masse zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit und es sublimierten kanariengelbe Krystallnadeln, welche bei 125° schmolzen. Sie lösten sich in Natronlauge mit rotgelber Farbe und ihre ätherische Lösung mit Chinon auf Fliesspapier gebracht, zeigte beim Verdunsten des Aethers den charakteristischen violettschwarzen Fleck des

Benzchinhydrons. Die Krystalle stellten demnach Benzohydrochinon vor, C_6H_5—CO—$C_6H_3(OH)_2$, die von Klinger durch Insolation gewonnene Verbindung. Da dieselbe jedoch stets mit Benzoësäure verunreinigt sublimierte, so wurde das Reaktionsgemisch nach zweistündigem Erhitzen nach dem Erkalten mit Aether und Natriumkarbonatlösung wiederholt ausgeschüttelt. Die schwarzbraune Aetherlösung wurde mit Alkohol versetzt, worauf dunkelbraune Krystallmassen sich absetzten. Nach zweitägigem Stehen wurde die Mutterlauge abgegossen und aus derselben das Benzohydrochinon nach Zugabe von Ligroïn und verdünntem Alkohol in gelben Nadeln gewonnen. Letztere schmolzen bei 124°—125°.

Die von den Alkohol—Aether—Mutterlaugen abfiltrierten dunkelbraunen Krystallmassen wurden in einem Ueberschuss von Alkohol zum grössten Teil gelöst. Aus der filtrierten Lösung krystallisierten rein weisse Krystallnadeln, die aus Alkokol unkrystallisiert zwischen 198° und 200° schmolzen und in Alkalien unlöslich waren. Aus diesen Löslichkeitsverhältnissen und der Schmelzpunktangabe geht hervor, dass hier das Hydrochinondibenzoat, 1) $C_6H_4(O—OC—C_6H_5)_2$, vorliegt, was durch nachstehende Analysen bestätigt wird.

Analyse:

I. 0,1715 Substanz ergaben:

0,0719 H_2O = 4,31 % H
0,4748 CO_2 = 75,49 % C

II. 0,1766 Substanz ergaben:

$0{,}0721\ H_2O = 4{,}57\ H$
$0{,}4889\ CO_2 = 75{,}52\ C$

wobei hier erwähnt werden soll, dass bei der Berechnung des Prozentgehalts an Kohlenstoff resp. Wasserstoff bei diesen wie in den folgenden Analysen das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 16,00 als Vergleichselement gewählt wurde.

berechnet für:		gefunden: I	II
C_{20} = 240,00	75,44	75,49	75,52
H_{14} = 14,14	4,44	4,31	4,57
O_4 = 64,00	20,12		
318,14	100,00		

Wir erhalten demnach bei Condensation der aromatischen Säure mit einem Phenol vermittels Chlorzink zwei Condensationsprodukte, Benzohydrochinon neben Hydrochinondibenzoat.

Wir ersehen aus oben erwähntem, dass wir wohl durch chemische Eingriffe im Stande sind, die durch Insolation verhältnissmässig leicht gewonnenen Condensationsprodukte zu erhalten, das es andererseits stets umständliche Arbeitsmethoden sind, welche uns die Arbeit des Sonnenlichtes ersetzen.

B.

Einwirkung des Sonnenlichtes auf ein Gemenge von Phenanthrenchinon mit verschiedenen Aldehyden.

Bevor auf das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen die Aldehyde während der Insolation näher eingegangen wird, sollen aus Zweckmässigkeitsgründen einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die sich an der Hand der praktischen Arbeiten ergaben.

Klinger erwähnt schon, dass die Ergebnisse der Belichtung im Wesentlichen von der [1]) Natur des Lösungsmittels abhängen und beobachtete bei der Insolation von Phenanthrenchinon oft überraschende Wirkungen bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen [2]) als Lösungsmittel. In der That ist das Benzol wohl wegen seiner stark lichtbrechenden Eigenschaft das geeignetste Material, welches als Kontakt- resp. Lösungsmittel bei der Insolation von Phenanthrenchinon mit Aldehyden in Betracht kommt. Bei Anwendung von Chloroform wurden die Insolationsprodukte stets dunkler gefärbt als bei Anwendung von Benzol. Schwefelkohlenstoff, Aether oder Alkohol als Lösungsmittel zu benutzen, ist nicht ratsam, weil dabei leicht entweder Schwefelver-

---

[1]) Ann. [1888] 249, 137.

[2]) Klinger, Ann. 249, 137.
Berichte der niederrhein. Gesellschaft für Natur- und Heilkunde 1888.

unreinigungen oder nicht beabsichtigte Reduktionen vorkommen könnten.

Sämmtliche Insolationsversuche mit Phenanthrenchinon sind in ungefähr 70 cm langen Glasröhren, deren lichte Weite 2 cm betrug, ausgeführt worden. Es empfiehlt sich hierbei, die Röhren bis zu einem Drittel ihres Rauminhalts zu füllen und beim Zuschmelzen derselben eine feine Capillare auszuziehen, welche es ermöglicht, einerseits beim Oeffnen des Rohres etwa vorhandenen Druck besser beurteilen, andererseits die Wirkungen des Sonnenlichtes gerade in den dünnsten Schichten beobachten zu können. Man hat ferner darauf zu achten, dass die Röhren während der Insolation öfter umgeschüttelt werden, da die entstandenen Belichtungsprodukte namentlich bei längerem Liegen gerade an der der Sonne zugekehrten Seite fest anhaften, und würde es zweckmässig sein, um schnell die gewünschte Sonnenwirkung zu erzielen, die Röhren durch einen geeigneten Apparat in einer stetig um ihre Längsachse rotierenden Bewegung zu erhalten.

Klinger[1]) fand, dass die Synthese des Phenanthrenchinons mit Aldehyden am lebhaftesten im blauen Licht sei und gelangte bei vergleichenden Versuchen eines Gemenges von Phenanthrenchinon mit einem Aldehyd zu dem Resultat, dass bei Belichtung das Gemisch der letzteren hinter einer roten Schicht einer Kaliumdichromatlösung 30 bis 40 mal langsamer reagirte

---

[1]) Ann. 249, 146.

wie das hinter einer blauen Schicht von Kupferoxydammoniaklösung befindliche.

Bei genauer Untersuchung, zu welcher das zu insolierende Gemenge von Phenanthrenchinon mit Salicylaldehyd im Ueberschuss und wasserfreiem Benzol in 0,8 cm in ihrer lichten Weite messenden Röhren eingeschmolzen wurde und bei welcher Lösungen von Kaliumdrichromat, Pikrinsäure, Nickelsulfat, Kupfersulfat und Kupferoxydammoniak in entsprechender Conzentration gewählt wurden, stellte es sich heraus, dass die Beendigung der Reaktionen gleich grosser Mengen hinter:

violettem	Lichte	in	1,5	Stunden
blauem	„	„	11,0	„
grünem	„	„	20.	„
gelben	„	„	35	„
orange	„	„	ca. 56	„

eingetreten war.

I.

Insolation von Phenanthrenchinon mit Salicylaldehyd.

Am 10. Mai 1899 wurden bei heiterem Wetter mehrere Röhren um 10 Uhr vormittags mit je:

10 Gramm Phenanthrenchinon,
6 ccm Salicylaldehyd vom spez. Gew. 1,173,
und 50 ccm wassserfreiem Benzol beschickt.

Nach einer halben Stunde war die gelbrote Lösung in der ausgezogenen Kapillare farblos geworden, um 11 Uhr zeigten sich an der am stärksten

belichteten Seite weisse Krystallnädelchen, die sich rasch vermehrten, und nach zwei Stunden war der ganze Röhreninhalt zu einer breiigen rothbraunen Masse erstarrt, welche aus einem Brei von gelben und rötlichgelben Krystallen bestand. Am nächsten Tage erschienen, namentlich die dünnen Schichten, wie z. B. die Ränder rötlichweiss. Am 31. Mai wurde ein Rohr geöffnet und der Inhalt mit Benzol in ein Becherglas hineingespült, nachdem vorher mit einem Glasstabe die an den Wandungen ziemlich fest haftenden Teile gelockert waren. Die gelblichbraunen, bröckligen Massen wurden von den Benzolmutterlaugen am Saugfilter abgepresst, mit Alkohol öfter nachgewaschen und schliesslich in heissem Alkohol gelöst. Aus der filtrierten Lösung krystallisierten sternförmig angeordnete Krystallnadeln in seideglänzenden, dichten massigen Büscheln heraus, welche von der alkoholischen Mutterlauge abgepresst und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Nach dreistündigem Trocknen bei 105° C zeigten sie eine weisse Farbe und schmolzen bei 188° zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie waren leicht löslich in heissem Chloroform, heissem Alkohol, Aether und heissem Benzol; rein weiss krystallisierten sie aus heissem Eisessig, während sie in Ligroïn und Petrolather fast unlöslich waren.

Ueber die Natur der neuen Verbindung giebt schon die Reaktion gegen Alkalien genügenden Aufschluss. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (1 + 4) wird rasch der Ester gelöst, die Flüssigkeit wird durch die Abscheidung grüner Flocken

schmutzig braungrün gefärbt, beim Schütteln an der Luft scheiden sich dann an der Oberfläche braunrote Flocken von Phenanthrenchinon ab, während im Filtrat Salicylsäure nachzuweisen ist. Dasselbe Verhalten zeigt die Verbindung Ammoniak gegenüber. Sie wird durch dieses ebenfalls in Phenanthrenhydrochinon und Salicylsäure. zerlegt.

Ein am 9. Mai 1899 mit

„5 gr Phenanthrenchinon
25 ccm Salicylaldehyd und
50 ccm wasserfreiem Benzol"

zur Insolation beschicktes Rohr wurde am 15. Juni geöffnet und das Insolationsprodukt quantitativ verarbeitet.

Die Ausbeute betrug 4.5 Gramm, dazu aus den Mutterlaugen 2,6 Gramm, also im Ganzen 7,1 Gramm. Die für Monosalicylphenanthrenhydrochinon berechnete theoretische Menge betrug 7,11 Gramm.

Der entstandene Körper ist demnach „Monosalicylphenanthrenhydrochinon", was durch die nachstehenden Analysen bestätigt wird.

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array} + HOC-C_6H_4-OH =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO-H \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-C-O-OC-C_6H_4-OH \end{array}$$

Analysen des Monosalicylphenanthrenhydrochinons.

I. 0,20045 gr Substanz ergaben:

$$0,0777\ H_2O = 4,37\ H$$
$$0,5576\ CO_2 = 75,86\ C$$

II. 0,20635 gr Substanz ergaben:

$$0,0792\ H_2O = 4,30\ H$$
$$0,57305\ CO_2 = 75,74\ C$$

III. 0,2260 gr Substanz ergaben:

$$0,0866\ H_2O = 4,28\ H$$
$$0,6273\ CO_2 = 75,70\ C$$

IV. 0,2770 gr Substanz ergaben:

$$0,1132\ H_2O = 4,32\ H$$
$$0,77685\ CO_2 = 76,36\ C$$



$C_{21}H_{14}O_4$

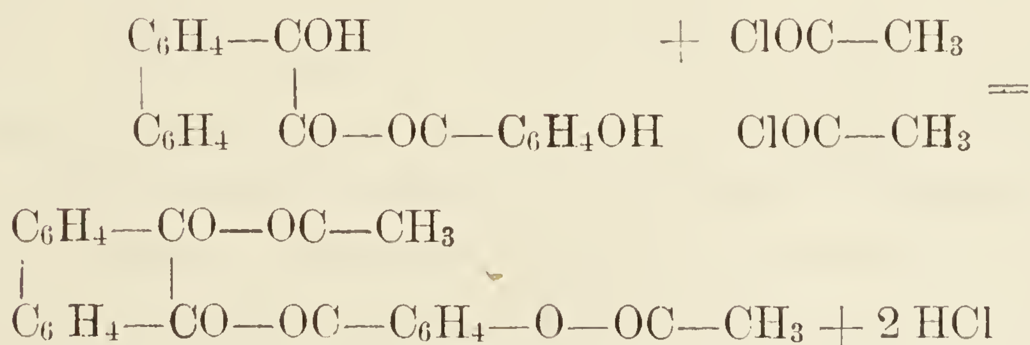
$$C_{21} = 252,00 = 76,33\ C$$
$$H_{14} = 14,14 = 4,29\ H$$
$$O_4 = 64,00 = 19,38\ O$$
$$330,14 \quad 100,00$$

berechnet:	gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 76,33	75,86	75,74	75,70	76,36
H = 4,28	4,37	4,30	4,288	4,32

Monosalicylphenanthrenhydrochinondiacetat.

Beim Erhitzen des Salicylsäureesters mit Acetylchlorid am Rückflusskühler tritt sofort lebhafte Re-

aktion ein und binnen wenigen Minuten ist der Ester mit rotbrauner Farbe gelöst. Nach dem Verjagen der überschüssigen Salzsäure wurde das gebildete Acetat durch Wasser gefällt. Nach dem Trocknen wurde das Acetat in wenig heissem Alkohol gelöst, aus welchem es am nächstén Tage in sternförmig gruppierten, weissen seideglänzenden Nadeln auskrystallisierte. Es schmolz bei 151^0 zu einer stark lichtbrechenden farblosen Flüssigkeit. Das Acetat ist in Eisessig leicht löslich und krystallisiert aus Benzol-Alkohol in schönen stark lichtbrechenden messbaren Krystallen von Oktaederform. Die zweimal aus Alkohol umkrystallisierte und zwei Tage im Vacuum getrocknete Substanz wurde analysiert. Die Analyse ergab, dass das entstandene Produkt ein Diacetat sei.



Analysen des Monosalicylphenanthrenhydrochinondiacetats.

I. 0,1878 gr Substanz ergaben:

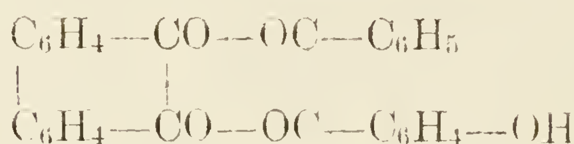
0,0742 H_2O = 4,42 H
0,4982 CO_2 = 72,33 C

II. 0,2718 gr Substanz ergaben:

0,1076 H_2O = 4,42 H
0,7191 CO_2 = 72,14 C

berechnet für: $C_{25}H_{18}O_6$			gefunden: I.	II.
C_{25} =	300,00	72,43 C	72,33	72,14
H_{18} =	18,18	4,39 H	4,42	4,42
O_6 =	96,00	23,18 O		

Monosalicylphenanthrenhydrochinonmonobenzoat.



Während Acetylchlorid leicht auf den Salicylsäureester des Hydrophenanthrenchinons einwirkte, griff ihn Benzoylchlorid erst bei hohen Temperaturen an. Erst bei einem grossen Ueberschuss des Chlorid's wurde nach einhalbstündigem Erhitzen über freiem Feuer Salzsäureentwicklung wahrgenommen. Das Reaktionsgemisch bestand nun aus einer weinroten Flüssigkeit, welche zur Trennung der Benzoësäure mit Natriumkarbonatlösung behandelt wurde. Der gut gewaschene Rückstand bestand nach dem Trocknen aus einem grauen Pulver, welches aus Eisessig umkrystallisiert rein weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 183° C darstellte. Sie lösten sich spielend leicht in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Petroläther.

Die Analysen, zu welchen ein mehrmals aus Eisessig, dann aus Benzol und schliesslich aus Chloroform umkrystallisiertes Material vom Schmelzpunkt 183° genommen wurde, ergaben die Bildung eines **Mono**benzoats

Analysen:

I. 0,2129 gr Substanz ergaben:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0790\ H_2O = 4{,}15\ H \\ 0{,}5996\ CO_2 = 76{,}81\ C \end{array}\right\}$$

II. 0,1852 gr Substanz ergaben:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0690\ H_2O = 4{,}16\ H \\ 0{,}5231\ CO_2 = 77{,}35\ C \end{array}\right\}$$

III. 0,1584 gr Substanz ergaben:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0581\ H_2O = 4{,}10\ H \\ 0{,}4448\ CO_2 = 76{,}53\ C \end{array}\right\}$$

berechnet für:			gefunden:		
$C_{28}H_{18}O_5$			I.	II.	III.
C_{28} =	336,00	77,38	76,81	77,36	76,53
H_{18} =	18,18	4,18	4,15	4,17	4,10
O_5 =	80,00	18,44			
	434,18	100,00			

Monosalicylphenanthrenhydrochinondibenzoat.

Während bei der Behandlung des Salicylsäureesters des Hydrophenanthrenchinons mit Benzoylchlorid nur ein Monobenzoat obiger Zusammensetzung erhalten wurde, so tritt bei einhalbstündigem Erwärmen des Monosalicylphenanthrenhydrochinons mit dem Fünffachen der berechneten Menge Benzoësäureanhydrids auf einem Sandbade auf 150° bis 160° C. ein zweiter Benzoësäurerest an die Hydroxylgruppe der Salicylsäure und wir erhalten ein Dibenzoat. Die dunkelbraunrote Lösung wurde oftmals mit Natriumkarbonatlösung geschüttelt, der gereinigte Rückstand lufttrocken gemacht und

sechs Stunden bei 110 ° C. getrocknet. Derselbe, aus grauweissen Nadeln bestehend, ist spielend löslich in Benzol, leicht löslich in heissem Eisessig, schwer löslich in heissem Alkohol und Petroläther. Aus Eisessig, dann aus Benzol umkrystallisiert, wurden rein weisse flache Krystallnadeln erhalten, welche bei 216 bis 217 ° C zu einer hellgelben Flüssigkeit schmolzen. Dieselben wurden analysiert:

Analyse:

I. 0,0923 gr Substanz ergaben:

$$0{,}0361\ H_2O = 4{,}27\ H \quad 0{,}2720\ CO_2 = 80{,}37\ C$$



$C_{35}H_{22}O_5$

berechnet für:			gefunden:
C_{35}	= 420,00	80,42	80,37 I C
H_{22}	= 22,22	4,25	4,27 H
O_5	= 80,00	15,33	
	522,22	100,00	

Nitrierungsversuche des Monosalicylphenanthrenhydrochinons.

2,2 gr Ester wurden mit 20 ccm Eisessig gemischt und unter gleichzeitigem Kühlen in einer Eismischung aus einer Pipette langsam wasserfreie gekühlte Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,56 — 5 ccm — bis zur Lösung hinzugegeben. Die rotgelbe Flüssigkeit wurde in einen mit Wasser angefüllten Exsikkator gestellt; da jedoch nach acht Tagen keine Krystallisation zu bemerken war, wurde mit Wasser gefällt. Es fielen orangegelbe Flocken.

die getrocknet, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 205 ° C schmolzen. Mit konzentrierter Natronlauge erhitzt, färbte sich letztere zunächst schmutzig grün, beim Schütteln setzten sich an der Oberfläche rotbraune Flocken an. In konzentrierter Schwefelsäure lösten sie sich in dunkelolivgrüner Farbe. Es war demnach Phenanthrenchinon. Die von letzterem abfiltrierten Mutterlaugen wurden mit Ammoniak versetzt, zur Trocken eingedampft und der Rückstand mit ganz verdünnter Salzsäure aufgenommen. Letztere Lösung hinterliess beim Verdampfen einen gelbbraunen Rückstand, der in Wasser aufgenommen nach Zusatz von Eisenchloridlösung rotviolett wurde. Ein anderer Teil des Rückstandes wurde aus ganz verdünntem Alkohol in weissen Nadeln gewonnen. Dieselben waren in heissem Wasser löslich und schmolzen bei 172—173 °, stellten demnach wohl die [2,5] Dinitrosalicylsäure dar.

Der Monosalicylester des Phenanthrenhydrochinons wurde demnach bei diesem Natrirungsversuche gespalten in Phenanthrenchinon und [2,5] Dinitrosalicylsäure.

II.

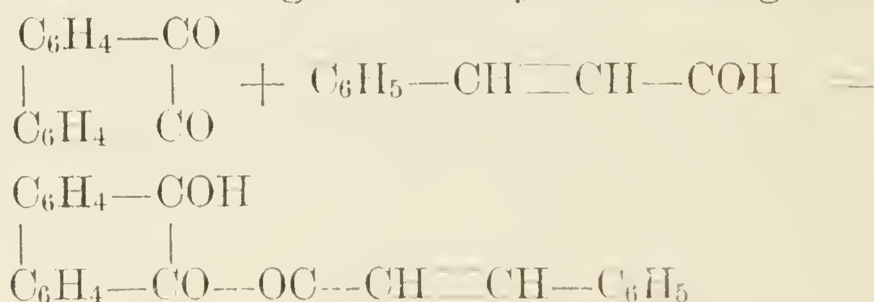
Insolation von Phenanthrenchinon mit Zimmtaldehyd.

Am 10. Juni 1899 wurde in den Vormittagsstunden bei klarem Wetter eine Röhre mit:

„6,3 gr Phenanthrenchinon
6,8 gr Zimmtaldehyd und
30,0 ccm wasserfreiem Benzol“

zur Insolation beschickt.

Nach dreistündiger Belichtung krystallisierten aus der rotbraunen Lösung gelbweisse sternförmig gruppierte Krystallnadeln heraus. Sie machten durch ihr massiges Auftreten die Lösung dikflüssig. Der Inhalt des Rohres wurde nach vierzehntägiger Belichtung untersucht. Er wurde auf ein Saugfilter gebracht und mit Benzol einige Male nachgewaschen. Aus heissem Chloroform, Eisessig und Benzol werden seideglänzende, weisse Krystallnadeln gewonnen. Sie schmelzen bei 193 ° C. Aus Alkohol krystallisieren dendritisch angeordnete kanariengelbe Krystallnadeln, welche beim Umkrystallisieren aus Chloroform wieder rein weiss werden. In Petroläther sind sie schwer löslich. Mit Natronlauge erwärmt, spaltet sich Phenanthrenchinon in gelben Flocken ab. Mithin stellt das Insolationsprodukt des Monozimmtsäurephenanthrenhydrochinon dar, welches durch nachfolgende Analysen bestätigt wird.



Analysen:

I. 0,1969 gr Substanz ergaben:

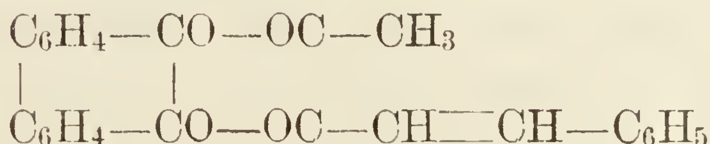
$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0855\ H_2O = 4{,}85\ H \\ 0{,}5856\ CO_2 = 81{,}11\ C \end{array}\right\}$$

II. 0,3590 gr Substanz ergaben:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}1609\ H_2O = 5{,}01\ H \\ 1{,}0682\ CO_2 = 81{,}15\ C \end{array}\right\}$$

berechnet für:			gefunden:	
	$C_{23}H_{16}O_3$		I	II
C_{23} =	276,00	81,13	81,11	81,15
H_{16} =	16,16	4,75	4,85	5,01
O_3 =	48,00	14,12		
	340,16	100,00		

Monozimmtsäurehydrophenanthrenchinonacetat.



Beim Versetzen des Zimmtsäureesters mit überschüssigem Acetylchlorid findet sofort eine heftige Einwirkung unter Salzsäureentwicklung statt. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Reaktionsflüssigkeit braunrot, aus welcher durch Wasser das Acetat als gelblichweisse körnige Masse gefällt wird. Aus verdünntem Eisessig krystallisieren farblose Krystallprismen. Aus Aether-Alkohol krystallisieren stark lichtbrechende Nadeln. Am reinsten jedoch erhält man das Acetat aus einem Theil Chloroform und vier Teilen Petroläther in Gestalt grosser, farbloser flacher Nadeln. Aus Benzol wurden ebenfalls weisse Krystallnadeln erhalten, welche bei 154° schmolzen. Letztere wurden drei Stunden bei 105° getrocknet und analysiert.

Analyse:

0,2214 gr Acetat ergaben:

0,0964 H_2O = 4,87 H

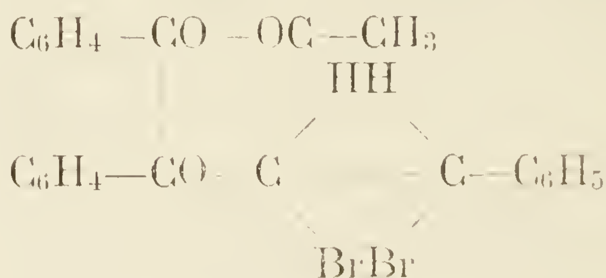
0,6362 CO_2 = 78,35 C



berechnet für:			gefunden:
C_{25} =	300,00	78,49 C	78.35
H_{18} =	18,18	4,75 H	4,87
O_4 =	64,00	16,76 O	
	382,18	100,00	

Monacetyl-dibrom-phenylacrylphenanthren-hydrochinon.

Wenn man das bei 154° schmelzende aus Chloroform-Petroläther krystallisiert erhaltene Acetat des Monozimmtsäurephenanthrenhydrochinons in Chloroform löst und vorsichtig bei einer Temperatur von 50—60° C eine in Chloroform gelöste berechnete Menge Brom hinzugiebt, so krystallisieren aus der Chloroformlösung weisse feinkrystallinische bei 211° schmelzende Nadeln. Sie stellen, wie die nachstehenden Analysen ergeben, das Monacetyldibromphenylacrylphenanthrenhydrochinon dar von der Formel:



Analysen:

I. 0,1617 gr Substanz ergaben:

0,0527 H_2O = 3,64 H

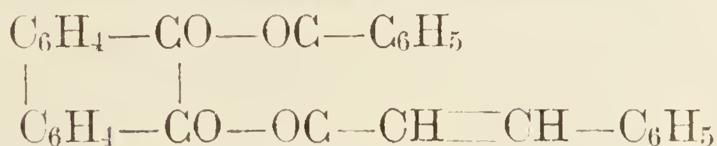
0,3292 CO_2 = 55,52 C

II. 0,2130 gr Substanz ergaben:

0,3522 AgBr = 28,83 % Br.

	berechnet für: $C_{25}H_{18}O_4Br_2$		gefunden: I.	II.
C_{25} =	300,00	55,54	55,52	
H_{18} =	18,18	2,99	3,64	
O_4 =	64,00	11,85		
Br_2 =	159,92	29,62		28,83
	542,10	100,00		

Benzoylphenylacrylphenanthrenhydrochinon.



Zwei Gramm Zimmtsäureester wurden mit 10 ccm wasserfreiem Benzol und 8 gr Benzoylchlorid fünf Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es erfolgte eine schnelle lebhafte Einwirkung. Der in Lösung gehende Ester färbte sich dabei vorübergehend rosarot und sah die Lösung später sherryfarben aus. Aus der durch öfteres Schütteln mit warmer Natriumkarbonatlösung von der Benzoësäure und überschüssigem Benzoylchlorid getrennten Benzollösung krystallisierten nach Versetzen mit Tierkohle rein weisse Krystalle aus. Dieselben schmolzen bei 218°. Aus Eisessig krystallisiert das Benzoat in schönen Nadeln; ebenso rein erhält man es aus Chloroform und aus Alkohol, worin es leicht löslich ist. Das gewonnene Produkt wurde daher zunächst aus Chloroform, dann aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert, lufttrocken gemacht, eine Stunde bei 110° getrocknet und analysiert.

Eine andere Menge des Esters — 1,8 gr — wurde mit 10 gr Benzoylchlorid und 20 ccm wasser-

freiem Benzol 16 Stunden auf einem Wasserbade erhitzt. Der Theorie nach sollte die quantitative Ausbeute 2,35 gr betreffenden Benzols betragen. Es wurden gefunden 2,30 gr Benzoat, welche aus Eisessig umkrystallisiert bei 218° schmolzen,

Analyse:

0,1280 gr Benzoat ergaben:

0,0583 H_2O = 4,63 H
0,3787 CO_2 = 80,65 C

berechnet für:			gefunden:
	 $C_{30}H_{20}O_4$		
C_{30} =	360,00	81,04	80,65
H_{20} =	20,20	4,54	4,63
O_4 =	64,00	14,42	
	444,20	100,00	

III

Insolation von Phenanthrenchinon mit Anisaldehyd.



C_6H_4—COH



C_6H_4—CO—OC—C_6H_4—OCH_3

An einem am 30. Juni 1899 behufs Insolation mit „10 gr Phenanthrenchinon, 8 gr Anisaldehyd und 30 ccm wasserfreiem Benzol" beschickten Rohre konnte man eine geradezu überraschende Lichtwirkung wahrnehmen. Die rötlichbraune Benzollösung, welche mit ungelöstem Phenanthrenchinon versetzt war, war innerhalb zehn Minuten zu einer breiigen rötlichgelben Krystallmasse erstarrt und die der Sonne zugekehrte Seite zeigte bereits die Bildung einer rein weissen Krystallschicht.

Nach dem Oeffnen des Rohres, in welchem wie gewöhnlich kein Druck wahrzunehmen war, zeigte dasselbe an seinen Innenwandungen die Anlagerung bröckliger, je nach der Dicke der Schicht braungelb, rosarot bis weisslichgelb aussehende Krystallmassen. An ganz flachen Schichten wie in der Kapillare war die Schicht rein weiss. Aus der Behandlung mit Benzol, wie vorher beim Zimmtsäureester angegeben, resultieren rötlichweisse, lockere Massen, die von allen Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen wurden.

Das Insolationsprodukt, welches den Analysen nach das Monanisylphenanthrenhydrochinon darstellt, krystallisiert in rein weisser Farbe aus heissem Benzol, heissem Chloroform, heissem Aceton, aus letzterem besonders schön in glänzenden Krystallflittern. Aus heissem Eisessig kommen violettweisse Krystallnadeln heraus. In Alkohol oder Aether sind die Krystallmassen fast unlöslich, unlöslich in Ligroïn, Petroläther und Xylol. Aus Benzol wie aus Eisessig umkrystallisiert schmelzen sie bei 232° zu einer hellgelben, stark lichtbrechenden Flüssigkeit.

Analysen:

I. 0,2164 gr Ester ergaben.

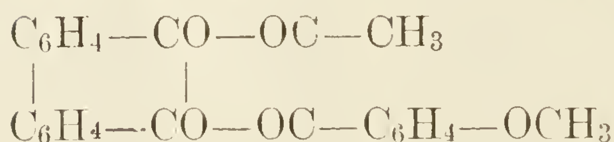
0,0912 H_2O = 4,71 H
0,6054 CO_2 = 76,30 C

II. 0,1859 gr Ester ergaben:

$0,0770\ H_2O = 4,64\ H$
$0,5213\ CO_2 = 76,48\ C$

berechnet für:	$C_{22}H_{16}O_4$		gefunden: I	II
C_{22} =	264,00	76,72	76,30	76,48
H_{16} =	1616	4,69	4,71	4,64
O_4 =	64,00	18,59		
	344,16	100,00		

Monanisylphenanthrenhydrochinonacetat.



2 gr. Monanisylphenanthrenhydrochinon wurden mit 10 gr. Acetylchlorid und 30 ccm wasserfreiem Benzol acht Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Benzollösung färbte sich zunächst rosarot, dann braunrot und nach sechsstündigem Erhitzen trat eine lebhafte Reaktion unter Salzsäureentwicklung ein. Die Flüssigkeit sah nach achtstündigem Erhitzen rotweinfarben aus.

Das durch Wasser gefällte Acetat löste sich spielend leicht in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol-dagegen ist es in Petroläther und Ligroïn fast unlöslich. Das aus Eisessig, darauf aus Chloroform-Petroläther umkrystallisierte Acetat wurde in schön ausgeprägten farblosen rhombischen an den Ecken abgestumpften Tafeln

gewonnen. Dieselben schmolzen bei 175° zu einer farblosen Flüssigkeit.

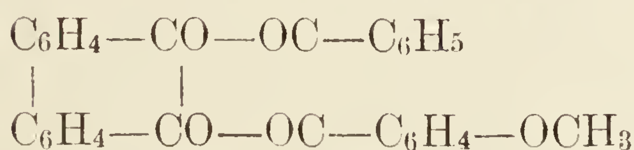
Analyse:

0,1366 gr. Acetat ergaben:

0,0584 gr H_2O = 4,78 H
0,3729 gr CO_2 = 74,45 C

berechnet für:			gefunden:
 $C_{24}H_{18}O_5$			
C_{24} =	288,00	74,58	74,45
H_{18} =	18,18	4,71	4,78
O_5 =	80,00	20,71	
	386,18	100,00	

Monanisylphenanthrenhydrochinonbenzoat.



$$\begin{array}{l} C_6H_4—CO—OC—C_6H_5 \\ \;| \qquad\quad | \\ C_6H_4—CO—OC—C_6H_4—OCH_3 \end{array}$$

4 gr des Anissäureesters des Phenanthrenhydrochinons wurden mit 10 gr Benzoylchlorid eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 150° erhitzt, wobei die Masse sich zunächst rosarot, dann weinrot färbte.

Das aus derselben wie üblich gewonnene Benzoat krystallisiert aus Chloroform und Eisessig, in welchen es sehr leicht löslich ist, in weissen Nadeln. In Benzol und Alkohol ist es leicht löslich. Aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert und sechs Stunden bei 110° getrocknet, stellt es rein weisse, bei 193°

schmelzende Krystallnadeln dar, welche zu nachstehenden Analysen verwendet wurden.

Analysen:

I. 0,2169 gr Benzoat ergaben:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0877\ H_2O = 4{,}52\ H \\ 0{,}6118\ CO_2 = 76{,}92\ C \end{array}\right\}$$

II. 0,1685 gr Benzoat ergeben:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}0680\ H_2O = 4{,}52\ H \\ 0{,}4774\ CO_2 = 77{,}27\ C \end{array}\right\}$$

berechnet für: $C_{29}H_{20}O_5$			gefunden: I	II
C_{29} =	348,00	77,64	76,92	77,27
H_{20} =	20,2	4,52	4,52	4,52
O_5 =	80,0	17,84		
	448,2	100,00		

IV

Insolation von Phenanthrenchinon mit Furfurol.

So spielend auch das Condensationsprodukt des Phenanthrenchinons mit Anisaldehyd durch Belichtung erhalten wurde, wirkte dagegen ein Gemenge von Phenanthrenchinon mit Furfurol nur sehr langsam auf einander ein.

Am 30. Juni 1899 wurde zur Insolation eine Röhre mit

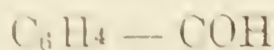
„10 gr Phenanthrenchinon
6 gr Furfurol und
30 ccm wasserfreiem Benzol“

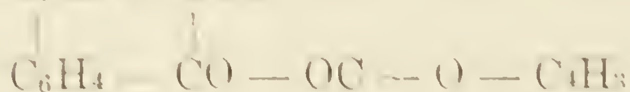
beschickt. Trotzdem an diesem, wie in den nächsten

Tagen ein völlig klarer Himmel war und eine Durchschnittstemperatur von 18° C. herrschte, färbte sich die Lösung, die ursprünglich gelbrot aussah, erst allmählich dunkler und erst nach fünftägiger Belichtung bildete sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne schwärzlichgraue Schicht, welche zuletzt krustenartig die Flüssigkeit involvierte. Nach dem Oeffnen des Rohres nach 53tägiger Insolation musste die Krust gewaltsam mit einem Glasstab von den Innenwandungen der Röhre getrennt werden. Im Innern der Krust befanden sich sehr feine filzig in einander verwobene Krystallnadeln von gelblichweisser Farbe. Die ganzen Massen wurden in einem Mörser zerkleinert und auf dem Saugfilter mehrmals von den anhaftenden Verunreinigungen mit Benzol befreit. Der Rückstand war leicht löslich in heissem Benzol und in Eisessig. Aus Benzol blieben zunächst braunrote amorphe Massen zurück, welche jedoch in einer zweiten Menge Benzol aufgenommen nach 14 tägigem Stehen in prachtvollen rubinroten prismatischen Säulen von 2 cm Länge auskrystallisierten. Leider konnten dieselben nicht näher untersucht werden, da zu gleicher Zeit aus derselben Lösung Phenanthrenchinon, welches noch unverändert geblieben war, auskrystallisierte und fest an den erstgenannten Krystallen anhaftete, so dass, da die Lösungsverhältnisse beider Substanzen dieselben sind, die rubinroten Krystalle nicht vom Phenanthrenchinon getrennt werden konnten. Nur so viel sei hier erwähnt, dass die aus Benzol krystallisierten rubinroten Säulen luftbeständig waren und bei 193° C. schmolzen.

Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig gelangte man schliesslich zu einer ebenfalls gut krystallienisch ausgebildeten Substanz, welche ebenfalls bei 193° C. schmolz und gemessen wie analysiert werden konnte.

Aus dem Verhalten Lösungsmitteln gegenüber sowie der Schmelzpunktsbestimmung nach ist es sehr wahrscheinlich, dass der vorliegende Körper ein analoges durch das Licht bewirktes Condensationsprodukt wie die vorher erwähnten darstellt. Zeigt doch schon das Furfurol trotz seiner Angehörigkeit zu den Körpern der fünfgliedrig heterocyklischen Reihe dieselben Kondensationserscheinungen[1]) wie das Benzaldehyd. Man muss daher annehmen, dass trotz der Eigenart der Krystallisation hier ebenfalls die regulär auf photo-synthetischem Wege dargestellte Verbindung das Monofurfurylphenanthrenhydrochinon vorliegt,





welche Annahme vorliegende Analyse bestätigt:

Analyse:

0,1034 gr Ester ergaben:

0,0371 gr H_2O = 4,02 H
0,2823 gr CO_2 = 74,43 C

berechnet für: gefunden:



C_{19} =	228,00	74,97	74,43
H_{12} =	12,12	3,99	4,02
O_4 =	64,00	21,04	

[1]) Richter, org. Chem. 8. Aufl. II. 485.

Zur Bestimmung des Krystallsystems standen nur vier gut ausgebildete Krystalle zur Verfügung, welche Herr cand. rer. nat. A. Johnson, Assistent am Königl. Mineralogisch-geologischen Institut zu Königsberg zu messen die Liebenswürdigkeit hatte.

Krystallsystem: Tetragonal, holoëdr. Habitus

a : c = 1 : 0,3111, berechnet aus ∢ (110) : (111)

Beobachtete Formen:

{110} ∞ P, {111} P

Gemessen:	berechnet:
(110) : (1̄10) = 90° 2′	— —
(110) : (111) = 63° 34′	63° 53′
(111) : (11̄1) = 36° 13′	36° 42′
(111) : (1̄1̄1) = 52° 13′	— —

Die Krystalle sind orangefarbig, durchsichtig.

Die Pleochroïsmus ist ziemlich schwach: ω = rötlichgelb, ε = grünlichgelb.

Die Doppelbrechung ist sehr stark und + a_{na} = 1,660 (mit Hilfe des Winkels (111) : (111̄) bestimmt.

Aus Vorstehendem ersehen wir, dass das Phenanthrenchionon mit Aldehyden, gleichviel ob letztere solche der Fettsäurereihe oder der aromatischen Reihe sind oder ob dieselben einen Methoxylrest besitzen oder Abkömmlinge einer heterocyklischen Substanz sind, in Gegenwart von Licht Condensationsprudukte giebt und dass das Sonnenlicht hierbei eine rein synthetische Rolle spielt.

C.

Insolation von Phenanthrenchinon mit Aceton.

Da wie oben gezeigt, das Phenanthrenchinon sich mit den Oxydationsprodukten primärer Alkohole, mit Aldehyden verbindet, so lag es nahe, anzunehmen, dass es auch mit Ketonen bei entsprechender Belichtung Kondensationsprodukte giebt. Um dieses festzustellen wurden in einer Röhre 10 gr Phenanthrenchinon mit 30 ccm eines bei 56 ^{0} C. siedenden Acetons der Insolation ausgesetzt. Die anfänglich gelbbraune Acetonlösung, in der ungelöstes Phenenthrenchinon schwamm, wurde tiefdunkelbraun und setzten sich nach einiger Zeit harzig aussehende Krusten ab.

Die Untersuchung des Inhalts ergab, dass sich die Substanzen selbst nach drei Monate langer Belichtung nicht, wie es bei der Insolation des Phenanthrenchinons mit Aldehyden beobachtet wurde, zu einem wohl ausgeprägten Kondensationsprodukt vereinigt hatten. Aus den harzigen Absonderungen konnte kein einheitlicher analysierbarer Körper erhalten werden und in der Lösung war nur Phenanthrenchinon neben Aceton nachzuweisen.

D.

Insolation von Phenantrenchinon mit Chloral.

Aehnlich wie den Ketonen gegenüber scheint sich das Phenanthrenchinon einem gechlorten Aldehyd gegenüber zu verhalten. —

Am 11. Juni 1899 wurden 5 gr Phenanthrenchinon mit 15 ccm frisch bereiteten Chlorals vom Sd. P. 94,5 ° C. zur Insolation in eine Röhre eingeschmolzen.

Nach 14tägiger Belichtung wurde das Rohr, in welchem infolge der im Chloral wohl noch enthaltenen Salzsäure Druck vorhanden war, geöffnet und nach Entfernung des überschüssigen Chlorals wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ein bei 114 ° — 116 ° C. schmelzender Körper gewonnen, welcher sich in Benzol leicht löste und aus Aether-Ligroïn in Gestalt hellgelber Krystallnadeln erhalten wurde. Da in denselben kein Chlor nachgewiesen werden konnte, so ist daraus ersichtlich, dass das Chloral nicht als solches bei Belichtung mit dem Phenanthrenchinon zusammentritt.

Einer nähern Untersuchung konnte der bei 114 ° — 116 ° schmelzende Körper nicht unterzogen werden, da die Ausbeute desselben eine zu geringe war.

E.

Insolation von Benzil mit Aldehyden.

Als nicht unwahrscheinliche Schlussfolgerung vorher erwähnter Resultate über die Insolation des Phenanthrenchinons mit Aldehyden würde sich ergeben, dass das vom Phenanthrenchinon durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen verschiedene Chinon, das Benzil $C_6H_5 - CO - OC - C_6H_5$, die gleichen Resultate bei einer Insolation mit Aldehyden ergeben müsste. Es wurden deshalb verschiedene Röhren mit Benzil und Benzaldehyd resp. Salicylaldehyd wie auch Zimmtaldehyd beschickt und wurden dabei nachstehende Resultate erzielt.

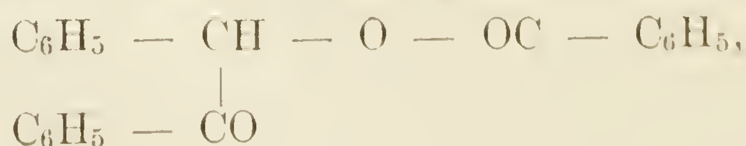
I.

Insolation von Benzil mit Benzaldehyd.

Am 23. März 1899 wurden 5 gr benzoïnfreies Benzil vom Schm. P. 95° C. mit 25 ccm Benzaldehyd in eine Röhre eingeschmolzen und belichtet. Nach siebentägiger Insolation sah die Lösung, die ursprünglich hellgelb war, braunrot aus.

Am 6. Juni 1899 wurde die betreffende Röhre, in welcher feine weisse Krystallnadeln auskrystallisiert waren, geöffnet. Nach Alkoholzusatz blieb als Rückstand beim Filtrieren der Lösung ein feines rein weisses krystallinisches Pulver.

Entweder lag hier das Benzoïnbenzoat,



$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - O - OC - C_6H_5, \\ \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5 - CO \end{array}$$

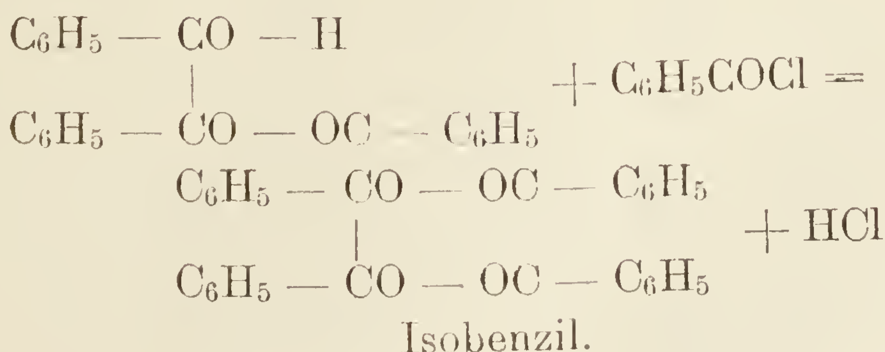
oder ein Hydrobenzoïndibenzoat,





$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - O - OC - C_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - CH - O - OC - C_6H_5, \end{array}$$

vor, was durch das Verhalten der Substanz gegen Alkalien bedingt wird. Werden andererseits die weissen durch die Belichtung erhaltenen Krystalle in heissem Alkohol gelöst und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, so sieht die alkoholische Lösung schwach gelb aus, zeigt einen deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Benzaldehyd und krystallisiert aus der Lösung Benzil. Es hat also beim Umkrystallisieren eine Zersetzung der ursprünglichen Krystalle stattgefunden. Ebenso verhält sich die Substanz beim Schmelzen. Sie schmilzt bei 140 ° C. unter Gelbfärbung. Die zum Teil wieder erstarrte Substanz schmilzt nun bei 95 °, dem Schmelzpunkte des Benzils. Sie kann daher auch das Monobenzoat eines Diphenylacetylenglycols darstellen und würde man beim Behandeln desselben mit Benzoylchlorid zu dem bis jetzt noch auf sehr umständliche Weise dargestellten Isobenzil dem Dibenzoyldiphenylacetylenglycol[1]) gelangen.



$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CO - H \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad + C_6H_5COCl = \\ C_6H_5 - CO - OC - C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CO - OC - C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad + HCl \\ C_6H_5 - CO - OC - C_6H_5 \end{array}$$

Isobenzil.

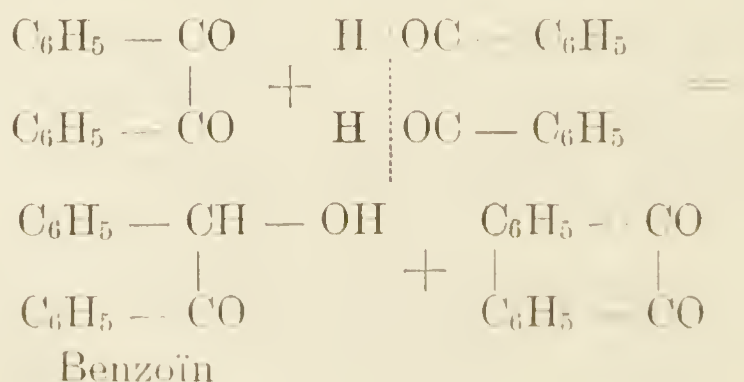
[1]) H. Klinger und O. Standke Ber. [1891] 24. 1270.

In den Mutterlaugen konnte nur Benzil nachgewiesen werden. So verhielt sich der Inhalt dieses mit 5 gr Benzil und einem grossen Ueberschuss an Benzaldehyd beschickten Rohres.

Andere Resultate wurden aus dem Inhalt eines Insolationsrohres, welcher aus 10 gr Benzil und 10 ccm Benzaldehyd, also aus nahezu molekularen Mengen bestand, erzielt.

Durch Zusatz gleicher Teile Aether und Alkohol wurden bröcklich weisse Krystallmassen erhalten. Dieselben schmolzen zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 134 ^{0} und zeigten mit Natronlauge erwärmt beim Schütteln die charakteristische Purpurfärbung des Benzoïns, stellten also letzteres dar. Mit Benzoylchlorid versetzt, wurde das in Alkohol sehr schwer lösliche bei 125 ^{0} C. schmelzende Benzoïnbenzoat gewonnen.

Da Benzaldehyd für sich allein insoliert keine Benzoïnbildung durch Umlagerung zeigt, so dürfte, da in den Mutterlaugen nur Benzil nachzuweisen war, hier die Umlagerung zu Benzoïn und Benzil folgende sein:



II.

Insolation von Benzil mit Salicylaldehyd.

Beim Insolieren mit Salicylaldehyd scheint das Benzil ähnlich angegriffen zu werden wie bei der Insolation mit Benzaldehyd. Genauere Untersuchungen hierüber liegen vor der Hand noch nicht vor, nur soll hier eine kurze Notiz eingeflochten werden.

Wenn 5 gr Benzil mit der molekularen Menge — 2,8 gr — Salicylaldehyd und 10 ccm Benzol insoliert werden, so ist äusserlich keine wesentliche Veränderung zu bemerken. Als nach dreimonatlicher Belichtung das Rohr geöffnet und zu dem Inhalt Alkohol zugesetzt wurde, fand eine reichliche Ausscheidung feinkrystallinischer Nadeln statt, welche, aus heissem Chloroform umkrystallisiert, bei 136 — 137° C unter Gelbfärbung schmolzen.

F.

Insolation eines Halogensubstituierten Chinons, des Chloranils mit Alkohol.

5 gr Chloranil wurden mit 30 ccm absolutem Alkohol insoliert. Die Lösung, welche zunächst eine strohgelbe Farbe hatte, wurde allmählig dunkelbraun. Es ging nur sehr wenig Chloranil in Lösung. Beim Oeffnen des Rohres nach neunmonatlicher Belichtung war ein deutlicher Aldehydgeruch wahrnehmbar. Die unverändert gebliebenenen Chloranilmassen wurden abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit verdünntem Alkohol aufgenommen. Es krystallisierten aus der tiefviolett aussehenden alkoholischen Lösung weissgraue Nadeln, die sich in Natronlauge mit gelber Farbe lösten und bei 230 ^{0} schmolzen. Mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid acetyliert. wurden aus Benzol-Alkohol rein weisse dendritisch angeordnete unverändert sublimierende Nadeln erhalten, welche bei 244—246^0 schmolzen. Sie stellten das Tetrechlorhydrochinondiacetat dar. Das Chloranil geht demnach bei der Insolation mit Alkohol in das Tetrachlorhydrochinon über.

Insolationsversuche mit Chloranil und Acetaldehyd sowie Benzaldehyd sind ebenfalls eingeleitet. Die Resultate derselben stehen zur Zeit noch aus.

Ferner sind verschiedene Röhren behufs Insolation mit Thymochinon und verschiedenen

Aldehyden beschickt. Ein Versuch, der mit Thymochinon und Aether angestellt wurde, ergab, dass das erste bei kräftiger Belichtung nicht eine polymere Modifikation, wie Liebermann (s. S. 14) solche beschreibt, annahm, sondern zu Hydrothymochinon reduziert wurde, weisse Nadeln, welche bei 137° schmolzen.

Zum Schluss sei mir noch gestattet, die Resultate vorliegender Untersuchungen in gedrängter Uebersicht zusammenzufassen:

1. Durch Condensation vermittels Chlorzink gelangt man zu den von Klinger erhaltenen Insolationsprodukten:

a. zum Valerohydrochinon beim Erhitzen von Isovaleriansäure, Hydrochinon und Chlorzink. Sm. P. 114°.

b. zum Benzohydrochinon beim Erhitzen von Benzoësäure, Hydrochinon und Chlorzink. Sm. P. 125° Dabei entsteht als Nebenprodukt Hydrochinondibenzoat. Sm. P. 198°—200°.

2. Durch Insolation von Phenanthrenchinon mit Aldehyden entstehen esterifizierte Verbindungen des Hydrophenanthrenchinons und zwar bei Belichtung von Phenanthrenchinon mit

a. Salicylaldehyd

Monosalicylhydrophenanthrenchinon Sm. P. 188°

dessen	I. Monacetat	„ „	151°
„	II. Monobenzoat	„ „	183°
	III. Dibenzoat	„ „	216°—217°

Beim Nitrieren spaltet sich der Ester in Phenanthrenchinon und 2,5 — Dinitrosalicylsäure.

b. Zimmtaldehyd:

Monozimmtsäurephenanthrenhydrochinon Sm. P. 193°

dessen I. Acetat „ „ 154°

„ II. Benzoat „ „ 218°

„ III. Monacetyldibromphenylacrylphenanthrenhydrochinon Sm. P. 211°

c. Anisaldehyd:

Monanisylphenanthrenhydrochinon Sm. P. 232°

dessen I. Acetat „ „ 175°

„ II. Benzoat „ „ 193°

d. Furfurol:

Monofurfurylphenanthrenhydrochinon. Sm. P. 193°.

3. Bei der Insolation von Phenanthrenchinon mit Aceton wirkt letzteres nicht im Sinne der Aldehyde ein.

4. Bei Insolation von Phenanthrenchinon mit Chloral entsteht ein bei 114—116° schmelzender Körper.

5. Bei Belichtung des Benzils mit Aldehyden entstehen Umsetzungsprodukte des ersteren, so mit Benzaldehyd: Benzoïn resp. Monobenzoyldiphenylacetylenglycol.

6. Bei der Insolation von Chloranil mit Alkohol entsteht Tetrachlorhydrochinon. Sm. P. 230°.

7. Bei kräftiger Belichtung von Thymochinon und Aether im geschlossenen Rohr entsteht Hydrothymochinon. Sm. P. 137°.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-pharmazeutischen Laboratorium der Universität Königsberg i. Pr. im Sommer-Semester 1899 begonnen und im Sommer-Semester 1900 zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hohverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Heinr. Klinger, Direktor des chemisch-pharmazeutischen Laboratoriums der Universität Königsberg, für die mir während meiner Studien gewährte Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Vita!

Natus sum Gualtharius Roerdansz in Prussiae orientalis vico Lehrhof ad VI Julii MDCCCLXIX patre Frederico matre Hedwig e gente Koblitz. Fidem confiteor evangelicam. Primis Litterarum elementis imbutus, gymnasium illustre Tilsense, usque ad Aprilem MDCCCLXXXVIIII uno anno ante classis secundae superiori adeptus, frequentavi. Deinde arti pharmaceuticae operam dedi et Junio anni MDCCCLXXXXII in oppide Gumbinnen examen primum pharmaceuticum absolvi. Postquam per tres annos in officinis diversis borussicis et thuringiis studiis incubui, Regimontum me contuli, ut in studiis praecipue pharmaceutico chimicis tempus operamque collocarem. Pridie Majum MDCCCLXXXXVII examine pharmaceutico altero, tum Januario MDCCCLXXXXVIIII examine chimico absoluto in hac alma matre Albertina studiis chimicis incubui.

Hos audivi viros illustrissimos:

Baumgart, Blochmann, Diel, Gerlach, Klinger, Lossen, Luersen, Muegge, Pape, Prutz, Ritthausen, Schellwien, Umpfenbach, Walter,

quibus omnibus gratias quam maximas ago semperque agam.

Thesen.

1. Die Siede- und Schmelzpunktregelmässigkeiten chemischer Verbindungen stehen im engen Zusammenhange mit deren Molekulargewichte.

2. Der chemische Bau des Kamphers wird nur durch die von Bredt aufgestellte Formel richtig wiedergegeben.